

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

---

*Seduta del 15 giugno 1902.*

P. VILLARI, Presidente.

---

## MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Zoologia.** — *La Zoologia secondo il nuovo regolamento delle facoltà di scienze.* Nota del Socio C. EMERY.

Dividendo il complesso delle scienze zoologiche in *Zoologia e anatomia comparata degl'Invertebrati* e *zoolog. e anatomia comparata dei Vertebrati*, il nuovo regolamento si viene anzitutto a riconoscere che zoologia sistematica e morfologia sono inseparabili, la pura sistematica, disgiunta dalla morfologia, essendo disciplina che non deve insegnarsi nelle università. Si viene altresì a riconoscere che lo studio della zoologia è tanto vasto che abbisogna di essere diviso, ma in modo differente da quello, oramai non rispondente al punto di vista moderno, e che va espresso con la separazione della zoologia dall'anatomia comparata. Io ho discusso la questione, nella prelezione al mio corso di zoologia di quest'anno, e accennato ivi a varie soluzioni, tutte migliori a mio parere della condizione attuale.

E poichè non si può pretendere di raggiungere l'ideale, bisogna contentarsi di trovare nel regolamento un miglioramento che ne permetta degli altri in avvenire.

Uno di quei miglioramenti, proposto anche da me nella citata prelezione, è l'istituzione di un corso di *biologia generale*, accennato fra i corsi complementari nel nuovo regolamento della facoltà di scienze. A mio avviso esso dovrebbe essere un insegnamento fondamentale, e tale spero divenga in

avvenire. Per ora, sono contento di vederlo accettato come complementare. Una volta avviato, la sua estrema importanza non tarderà ad essere riconosciuta.

Con questo, vengo a rispondere ad un particolare genere di biasimo che si fa al regolamento, ed è quello di avere accentuato il carattere morfologico nel titolo dell'insegnamento della zoologia, sopprimendo le parole « *e fisiologia* » comparate. In fatti non si è soppresso nulla, perchè, eccezione fatta forse pel defunto Boll, nessun professore di anatomia comparata in Italia ha mai insegnato sul serio fisiologia comparata. Il nuovo cambiamento di titolo non ha fatto altro che seppellire un morto.

E nel seppellire il morto, ha annunciato la nascita di un nuovo ramo, più fisiologico del primo, cioè della biologia generale, nella quale molto meglio troveranno posto quelle nozioni generali e comparative sui fenomeni elementari della vita che sono il ramo nuovo, rigogliosamente crescente della fisiologia.

Se, accanto a questo, dovesse sorgere un altro insegnamento di fisiologia comparata sarebbe anche il benvenuto, e noi morfologi ed etologi saluteremmo con gioia il fiorire, nelle nostre scuole, di tal ramo di studi.

Ai colleghi fisiologi rivolgo dunque un esortazione: quello di non ostacolare l'estendersi e il perfezionarsi dello insegnamento morfologico. Anche questo tende a collegarsi sempre più con lo studio delle condizioni d'esistenza degli organismi e quindi con l'etologia. E questa ultima non può divenire scientifica, senza collegarsi a sua volta con la fisiologia generale, e quindi con la fisica e la chimica.

Ma sento venirmi dagli stessi zoologi un'altra obiezione. Invertebrati e Vertebrati non sono due sezioni naturali, equivalenti, opponibili l'una all'altra del regno animale; quindi non sono nomi da sciogliere per dividere modernamente il campo di due rami d'insegnamento. In fatti, se fossi stato chiamato a scegliere i nomi, avrei preferito lasciare al corso degl'Invertebrati il nome indeterminato di zoologia generale o *zoologia e anatomia comparata* senz'altro, determinando per l'altro corso che esso invece deve trattare specialmente dei *Vertebrati*. Il mio concetto è quello che i Vertebrati hanno bisogno di un insegnamento separato, senza il quale è impossibile che gli studenti acquistino una sufficiente conoscenza della loro complicata organizzazione e dei problemi che vi si connettono. Che il nome sia più o meno corretto è cosa d'importanza secondaria. Spetterà ai titolari delle cattedre fare in modo che i loro programmi corrispondano all'indirizzo moderno delle discipline affidate a ciascuno di essi.



Fisica. — *Sul fenomeno Majorana*. Nota del Socio W. VOIGT.

Il sig. Majorana ha presentato a codesta Accademia nella seduta del 4 maggio il primo risultato delle sue osservazioni sopra un fenomeno magnetico analogo all'elettrostatico di Kerr, e mi ha poi comunicato per iscritto i suoi risultati ulteriori. Mi sia permesso di mostrare che i fenomeni osservati si possono facilmente trattare in via teoretica seguendo i principî da me adoperati nella spiegazione dell'effetto Kerr.

La teoria moderna della dispersione opera con grandezze vettoriali  $K_h$ , le quali sono caratteristiche delle vibrazioni proprie delle particelle ponderabili — elettroni — e le collega con le forze elettriche  $K$  propagantesi nell'etere, mediante relazioni lineari fra le rispettive componenti  $X_h, Y_h, Z_h$  e  $X, Y, Z$  della forma

$$(1) \quad X_h + a_h \frac{\partial X_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 X_h}{\partial t^2} = \varepsilon_h X \quad \text{etc.}$$

in cui  $a_h, b_h, \varepsilon_h$  sono costanti.

Si può ora introdurre nelle formole l'azione di un campo magnetico  $R$  sopra queste vibrazioni, in via puramente fenomenologica, riunendo le ipotesi: 1° che le equazioni restino lineari nelle componenti di vibrazione; 2° che le forze agiscano solo sopra i vettori *vibranti*  $K_h$ ; 3° che i termini di aggiunta non implichino consumo di energia. Limitandosi allora alle derivate, secondo il tempo, del grado più basso si ottengono necessariamente come termini del primo ordine rispetto alle componenti  $A, B, C$  del campo i seguenti:

$$c_h \left( C \frac{\partial Y_h}{\partial t} - B \frac{\partial Z_h}{\partial t} \right) \quad \text{etc.}$$

i quali, come io ho mostrato altrove, contengono la spiegazione dell'effetto Zeeman e dei fenomeni che l'accompagnano. Però essi non sono sufficienti per condurre ai fatti trovati dal Majorana, principalmente perchè l'ordine di grandezza dei parametri  $c_h$  è, nei corpi da lui studiati, assai troppo piccolo per dar luogo ad effetti così cospicui.

I termini di aggiunta del secondo grado hanno, colle medesime restrizioni di prima e per ragioni di simmetria, la forma

$$\frac{\partial^2 X_h}{\partial t^2} (A^2 d_h + B^2 d'_h + C^2 d''_h) + \left( \frac{\partial^2 Y_h}{\partial t^2} B + \frac{\partial^2 Z_h}{\partial t^2} C \right) A (d_h - d'_h) \quad \text{etc.}$$

e rappresentano, come pare, i risultati del Majorana in modo soddisfacente sotto tutti i punti di vista. Per mostrarlo, io trascurerò i termini del primo

ordine a causa dei fattori  $c_h$ , che hanno nel caso attuale valore appena apprezzabile.

Facendo allora coincidere l'asse  $Z$  con la direzione del campo, le formole (1) così completate, suonano:

$$(2) \quad \begin{cases} X_h + a_h \frac{\partial X_h}{\partial t} + (b_h + d'_h R^2) \frac{\partial^2 X_h}{\partial t^2} = \varepsilon_h X \\ Y_h + a_h \frac{\partial Y_h}{\partial t} + (b_h + d'_h R^2) \frac{\partial^2 Y_h}{\partial t^2} = \varepsilon_h Y \\ Z_h + a_h \frac{\partial Z_h}{\partial t} + (b_h + d_h R^2) \frac{\partial^2 Z_h}{\partial t^2} = \varepsilon_h Z \end{cases}$$

colle quali si dovranno combinare le formole Maxwell-Hertz nell'ipotesi che le componenti di polarizzazione, che compaiono in queste, abbiano i valori  $X + \sum X_h$ ,  $Y + \sum Y_h$ ,  $Z + \sum Z_h$ .

Da quelle formole si ricava per un'onda piana propagantesi normalmente alle linee di forza i seguenti valori degli indici di rifrazione  $n_n$ ,  $n_p$ , e degli indici di assorbimento  $\kappa_n$ ,  $\kappa_p$  per vibrazioni elettriche normali e rispettivamente parallele alle linee di forza:

$$(3) \quad \begin{cases} n_n^2 (1 - \kappa_n^2) = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \mathcal{J}^2 \mathcal{A}'_h}{N'_h} & , \quad 2 n_n^2 \kappa_n = \sum \frac{\varepsilon_h a_h \mathcal{J}^3}{N_h} \\ n_p^2 (1 - \kappa_p^2) = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \mathcal{J}^2 \mathcal{A}_h}{N_h} & , \quad 2 n_p^2 \kappa_p = \sum \frac{\varepsilon_h a_h \mathcal{J}^3}{N_h} \end{cases}$$

in cui

$$(4) \quad \begin{cases} \mathcal{A}_h = \mathcal{J}^2 - (b_h + d_h R^2) & , \quad \mathcal{A}'_h = \mathcal{J}^2 - (b_h + d'_h R^2) \\ N_h = \mathcal{A}_h^2 + a_h^2 \mathcal{J}^2 & , \quad N'_h = \mathcal{A}'_h^2 + a_h^2 \mathcal{J}^2 \end{cases}$$

e  $2\pi \mathcal{J} = \tau$  rappresenta il periodo di vibrazione.

Dunque il corpo, nel campo magnetico, diventa birifrangente e pleocroitico come un ordinario cristallo uniasse. Il Majorana ha potuto infatti, dietro mio consiglio, constatare direttamente questo pleocroismo.

Ammettendo, nei corpi studiati e nel campo delle osservazioni,  $\kappa$  piccolo rispetto all'unità,  $n_n$  e  $n_p$  poco differenti fra di loro in modo da potere sostituire  $2n_0$  ad  $n_n + n_p$  (intendendo con  $n_0$  il valore originario, senza campo, dell'indice di rifrazione) e di poi supponendo  $R^4 \mathcal{J}^4 d_h^2$  piccolo rispetto a  $(\mathcal{J}^2 - b_h)^2$ , si ottiene dalle (3) e (4) con facile riduzione:

$$(5) \quad \begin{cases} n_n - n_p = \frac{R^2 \mathcal{J}^2}{2n_0} \sum \frac{\varepsilon_h (\mathcal{Q}_h - a_h^2 \mathcal{J}^2) (d'_h - d_h)}{N_h N'_h} \\ n_n \kappa_n - n_p \kappa_p = \frac{R^2 \mathcal{J}^3}{n_0} \sum \frac{\varepsilon_h a_h \mathcal{Q}_h (d'_h - d_h)}{N_h N'_h} \end{cases}$$



in cui si è posto  $\mathcal{J}^2 - b_h = \Theta_h$ . Si può interpretare in queste formole la grandezza  $n_n - n_p$  come la *misura della birifrangenza* ed  $n_n x_n - n_p x_p$  come la *misura del pleocroismo*.

Le formole (5) si semplificano di molto, se si ammette che il mezzo sia caratterizzato principalmente da una riga d'assorbimento nell'ultravioletto; ciò che si verifica in molti casi. Allora il quoziente fra pleocroismo e birifrangenza prende il valore speciale:

$$(6) \quad \frac{n_n x_n - n_p x_p}{n_n - n_p} = \frac{2a \Theta \mathcal{J}}{\Theta^2 - a^2 \mathcal{J}^2}$$

in cui naturalmente non compare più l'indice  $h$ .

Ora segue dalle (3) che senza azione del campo

$$(7) \quad \frac{2n_0^2 x_0}{n_0^2 - 1} = \frac{a \mathcal{J}}{\Theta};$$

se quindi si pone:

$$(8) \quad \frac{2n_0^2 x_0}{n_0^2 - 1} = \operatorname{tg} \varphi,$$

si avrà

$$(9) \quad \frac{n_n x_n - n_p x_p}{n_n - n_p} = \operatorname{tg} 2\varphi.$$

Le osservazioni del Majorana hanno condotto alle seguenti leggi per la birifrangenza: che questa è proporzionale al quadrato del campo, proporzionale alla concentrazione delle soluzioni molto diluite ed indirettamente proporzionale al quadrato della lunghezza d'onda.

La prima legge è contenuta senz'altro nella (5); la seconda segue pure da questa, poichè in soluzioni diluite, in cui le molecole attive non agiscono sensibilmente l'una sopra l'altra,  $a$ ,  $b$ ,  $d$  sono indipendenti dalla concentrazione, ed  $\varepsilon$  cresce proporzionalmente con questa. La terza segue pure dalla (5), se, come è per solito, la sostanza è caratterizzata in prima linea da righe di assorbimento nell'ultravioletto, giacchè allora  $\Theta_h$  è sensibilmente proporzionale a  $\mathcal{J}^2$ ,  $N_h$  ed  $N'_h$  a  $\mathcal{J}^4$ .

Per ciò che riguarda l'assorbimento, il Majorana ha trovato che all'onda più lenta corrisponde l'assorbimento maggiore. Questo segue in fatti dalla formola (9); poichè siccome nelle sostanze cimentate  $x_0$  era piccolo e  $n_0 > 1$ , si ha  $\varphi$  piccola e quindi

$$\frac{n_n x_n - n_p x_p}{n_n - n_p} > 0.$$

Geologia. — *I terreni terziari della Provincia di Roma.*  
I. *Eocene*. Nota del Corrispondente CARLO DE STEFANI.

Fin dal 1878, per mia semplice istruzione, cominciai a studiare i terreni terziari della provincia romana. Se avessi pubblicati prima i risultati, per quanto sommarî, certe questioni che tuttora durano sarebbero forse già state risolte; perciò mi risolvo a pubblicarli ora.

La linea di divisione fra l'Appennino settentrionale ed il centrale da me proposta nel 1881 è stata poi accettata in massima da Giovanni Marinelli e dai geografi, ed ha a favor suo ragioni anche più numerose di quelle già state accennate. Quand'anche fondamento alla divisione fosse stata la pura morfologia, questa non avrebbe portato a conclusioni diverse da quelle cui portarono gli studi litologici, geologici e stratigrafici. Ora appunto i monti del circondario di Civitavecchia appartengono all'Appennino settentrionale, gli altri della provincia all'Appennino centrale.

Base ai terreni terziari è quasi esclusivamente la Creta. Nei monti di Civitavecchia al Fosso Cupo, alla Tolfa, è base il Neocomiano, con ittioliti, che, ritenuti prima resti vegetali, furono studiati dal De Bosniaschi. Nella rimanente provincia è base universalmente la Creta, rappresentata da calcari coralligeni a Rudiste, con frammenti di Briozoi, Lamellibranchi, ed altri organismi, qualche volta da Dolomite, di *facies* che dirò *balcanica*, diffusa nella penisola Balcanica ed in tutto l'Appennino centrale, per contrasto alle altre *facies* che si trovano a settentrione e a mezzogiorno. Nella valle del Licenza, sotto l'Eocene, invece de' calcari cretacei a Rudiste trovasi un calcare rosso con vene spatiche, talora con selce rossa, spesso screziato, con frammenti di Molluschi e parmi, anche, di Rudiste, piuttosto argilloso e schistoso, che è riunito ai calcari del Lias superiore di Tivoli; ma che io credo probabilmente equivalente alla *Scaglia* cretacea <sup>(1)</sup>.

Ed ora passiamo, con ordine cronologico, ai terreni terziari.

L'Eocene è rappresentato da due *facies* ben differenti, quasi corrispondenti a quelle della Creta. Una è la *facies nord apenninica*, costituita per lo più da terreni di mare profondo, comprese le marne e le arenarie formate coi materiali frammentizi portati in alto mare in rispondenza ai terreni cri-

(1) La *Scaglia* in alcune parti delle Alpi, p. es. nel Vicentino, è certamente in parte cretacea. Nell'Appennino centrale è in parte eocenica. Il Lotti ha trovato nella *Scaglia* a Titignano presso Orvieto un *Inoceramus* che dalla descrizione pare l'*I. Monticuli* Fugg. et Kast. e ne induce l'età cretacea di quella. La sua induzione è possibile; però il detto *I.* trovasi anche alla Costa dei Grassi nella montagna di Reggio-Emilia con l'*I. Cripsii* Mant. in terreno eventualmente eocenico.



stallini delle Alpi occidentali, delle grandi isole tirrene e delle minori isole esistenti nell'area dell'Appennino settentrionale.

Questa *facies* è rappresentata quasi esclusivamente nel circondario di Civitavecchia, cioè nei monti della Tolfa, poi nei monti di Viterbo e in quelli di Trevinano, ultime pendici del monte di San Casciano e di Cetona al confine con la provincia di Siena.

L'altra è una *facies* essenzialmente propria alle catene assiali dell'Appennino centrale e meridionale, e forse di Sicilia, che direi *facies ausonia*.

Questa, così diversa da quella *nord-Appenninica*, ed un po' meno da quella *greca* e pure garganica, è coerente alle immense rocce calcaree che ne formano il substrato, alla mancanza di rocce cristalline circonvicine e forse alle profondità maggiori, alle quali probabilmente si deve anche la mancanza dell'Eocene in tanti luoghi della provincia e dell'Appennino a sud. Essa trovasi solo in alcune valli secondarie dell'Aniene e forse, raramente, nella valle del Sacco.

Il calcare nummulitico che nell'Appennino settentrionale rappresenta la parte inferiore dell'Eocene, nei monti di Civitavecchia non l'ho trovato; nè ho studiato il contatto fra il calcare neocomiano del Fosso Cupo e le rocce eoceniche sovrincombenti <sup>(1)</sup>.

Nei monti della Tolfa il terreno eocenico più antico è dunque l'arenaria (*Macigno*) non molto abbondante, ma formante quà e là piccole cupole (Furbara, Santa Teresa, Santa Marinella, ecc.) <sup>(2)</sup>.

È senza fossili, ma identica per situazione e per costituzione a quella che forma la parte media dell'Eocene medio nell'Appennino settentrionale <sup>(3)</sup>.

(1) Probabilmente il luogo più vicino nel quale è rappresentata la parte inferiore dell'Eocene sono i monti di Roccasecca sul Liri, dove, nella valle della Melfa, trovasi ghiaie di calcari con *Alveolina* di quella *facies greca* che si estende dalla Grecia fino alla Dalmazia ed in Italia al Gargano ed alla Maiella; è questo l'unico luogo del bacino del Liri nel quale sia indicato l'Eocene in modo sicuro.

(2) Nella *Carta della Campagna Romana*, pubblicata dall'*Ufficio geologico*, si attribuisce l'arenaria un poco più sfatta dei dintorni di Santa Severa e di Furbara presso il litorale al Miocene inferiore, terreno che in queste regioni non si conosce.

(3) Contiene banchi di Nummuliti e di Orbitoidi nell'Umbria, dove il Bonarelli esprime il dubbio che sia Oligocenica, e Nummuliti scarse in varie parti dell'Appennino, specialmente nei dintorni di Firenze. Quivi sono in banchi nella parte superiore (Madonna del Sasso, a sud di Vinci), o sparse nell'arenaria (Monte Ceceri, S. Andrea a Sveglia): furono indicati in altri luoghi dei dintorni di Firenze; ma non provengono dal Macigno, bensì da lenti di calcare arenaceo, nummulitico, che fa parte della formazione sovrastante. A S. Andrea a Sveglia il Marinelli trovò per primo *Nummulites Lucasana* Def., *N. Fae-sulana* Trab. (= *N. Tchihatcheffi* D'Arch. var. a camere più fitte), *N. Beaumonti* D'Arch., *N. subbeaumonti* De la H. (= *N. Cocchii* Trab.), *Assilina*, *Orbitoides*. I cava-tori chiamano anche i fossili *aglie* o *agliotti*, cioè ghiaie, ghiaiotti, non perchè li abbiano mai conosciuti, ma perchè li confondono con le altre ghiaiette della minuta puddinga poligenica. Il Bonarelli ritiene oligocenico anche il Macigno di Val di Magra che pure in

Succede ed in parte equivale al Macigno, nei monti predetti, e forma anche il monte Jugo presso Viterbo, una alternanza di arenaria calcarifera compattissima (*Pietraforte*), di schisti argillosi, di calcari compatti rosei o bigi (*Palombino*) ricchissimi di fucoidi, e calcari screziati con Nummuliti indicati nella massima parte dei monti di Civitavecchia, secondo l'eccellente carta geologica di Tommaso Tittoni integralmente riportata nelle Carte dell'Ufficio geologico, ed appartenenti alla parte superiore dell'Eocene medio. Nella *pietraforte* dei dintorni di Civitavecchia trovai i *Bathysiphon*, fossili senza importanza paleontologica, in quella di Monteromano un *Inoceramus Cripsii* Mant. Nei calcari screziati dei dintorni di Canale Monterano distinsi *Alveolina* cfr. *oblonga* Duj., *Nummulites curvispira* Mgh., *N. subirregularis* De la H. Sono rocce e fossili identici a quelli che occupano simile piano nei dintorni di Firenze e nell'Appennino romagnolo <sup>(1)</sup> ed equivalenti

---

vecchie carte, contro il parere di persone competenti, era indicato sovrastante ai terreni schistoso-calcarei della vallata. Questo scambio di stratigrafia fu la vera causa dei gravi errori commessi per la galleria del Borgallo, come errori stratigrafici consimili lo furono per quasi tutte le grandi gallerie del nostro Appennino, i cui studi geologici erano stati affidati a persone non competenti, o per le quali non si tenne conto di alcuno studio geologico. Il Lotti poi, parte perchè unisce all'Eocene arenarie mioceniche, parte perchè non riconosce alcune ripetizioni di strati dovute a pieghe, divide l'arenaria eocenica dell'alto Appennino, specialmente Tosco-Modenese-Bolognese, in due zone; ma questa divisione dell'arenaria eocenica non esiste in alcun luogo e ce lo dice l'accurato esame degli spaccati naturali: bensì « la zona calcareo-argillosa » detta intermedia alle due zone arenacee è invece superiore ad anticlinali diversi di unica zona.

La *facies* eocenica *nord-Appenninica*, all'opposto di quanto sostiene il Lotti, è grandemente uniforme dalle Alpi Apuane, anzi da Sestri-Ponente alla Valle Tiberina. Dopo le cose esposte nelle presenti Note è inutile soggiunga, non perchè creda migliore il mio modo di vedere, ma per constatare le differenze, che della classificazione che il Lotti propone per vari tratti dell'Eocene appenninico in 25 diverse colonne divise ciascuna in quattro parti, io non convengo pure in una sola, per la successione stratigrafica, per la paleontologia, nè per l'età. Io non trovo da cambiare la successione dei terreni eocenici da me riassunta nel 1881, del resto dopo esame di tutta la regione, cioè: 1. calcare nummulitico che si potrebbe dire *Hauptnummuliten kalk.* e schisti policromi; 2. arenaria e calcare ad *Helminthoida*; 3. argille galestrine e zona serpentinosa.

(1) Sulla presenza dell'*Inoceramus*, che se non fosse il *Cripsii* Mant. dovrebbe portare il nome di *I. eocenus* Mgh., nell'Eocene medio, e sulla alternanza di strati a *Inocerami* con strati a Nummuliti, coerentemente a quanto ha sostenuto il Lotti, non ho il menomo dubbio. Lo spaccato di S. Andrea a Svegla, fra gli altri, differente dalla interpretazione, che credo in vari modi errata, datane recentemente da alcuno, ne è secondo me una chiara riprova.

Il calcare minutamente screziato a *N. subirregularis* De la H. non è da confondere col calcare a più grosse *Nummuliti* che si trova pure in questa stessa zona, per lo più immediatamente sopra l'arenaria o in mezzo all'arenaria, come nel Chianti e in generale nell'Appennino aretino e fiorentino, p. es. a Mosciano. In questa classica località esiste una inversione che non si estende ai luoghi vicini, per la quale il calcare Nummulitico



in molta parte al calcare ad *Helminthoida* di questo e del rimanente Appennino (1).

Potrebbe darsi che da questa zona di calcari nummulitici sovrastanti al Macigno, anzi che da calcari della zona più antica derivassero le ghiaie di calcare nummulitico che riempiono i depositi quaternari intorno Canino e Artena di Castro e quelli alla base delle colline di Cerveteri.

Soltanto nei monti di Trevinano appariscono calcari grigi compatti (*alberese*) ed argille schistose (*galestri*) contenenti qualche minimo lembo, che ritengo tufo gabbroso, il più meridionale di questo Appennino, scoperto dal Verri, costituito da minuti frantumi agglomerati di gabbro e serpentino derivanti dalle maggiori eruzioni della Maremma settentrionale. Cotali terreni qui pure appartengono all'Eocene superiore (2).

A levante e a mezzogiorno i terreni dell'Eocene medio di *facies nord-Appenninica* non appariscono più; anzi, nella provincia romana, ad est e a sud l'Eocene manca od è ridotto a pochissimi strati di *facies ausonia*. Questi appaiono in pochi punti a sinistra dell'Aniene (3), e con tratto continuo nella

---

locale pare sottostante all'arenaria. Ben la vide e tale lo giudicò il Murchison che però suppose dalla parte del piano un anticlinale non esistente. Quando il Lotti riconobbe che i calcari nummulitici dei luoghi contigui sono sovrastanti all'arenaria, disconobbe la giustissima osservazione del Murchison, e così fece il Trabucco. Forse per via di questa rettificazione fatta nei dintorni di Mosciano il Lotti sminuisce l'importanza dei calcari nummulitici sottostanti all'arenaria, e tali calcari, costituenti un estesissimo ed importante piano dell'Eocene inferiore nord-appenninico, sono talora attribuiti alla Creta inferiore, p. es. nei monti di Barga, nelle carte pubblicate dall'Ufficio geologico, redatte da Lotti e da Zaccagna; come, ripetutamente, i galestri rossi nei quali alterna la parte superiore dei detti calcari nummulitici, vengono tenuti artificiosamente separati, e col nome di *scaglia rossa* attribuiti alla Creta superiore.

(1) Da prima univo questo calcare all'Eocene superiore; ma dopo le Nummuliti trovate e descritte dal Marinelli, lo attribuisco alla parte superiore dell'Eocene medio.

(2) Su tale età sono ormai d'accordo i geologi italiani, salvo qualche recente eccezione. Se talora la disposizione stratigrafica non si può osservare per mancanza di altri terreni, od assai raramente rimane incerta, quasi universalmente essa è tale da non ammettere dubbi nell'osservatore. Trabucco recentemente attribuì a differenti piani dell'Eocene le serpentine dei dintorni di Firenze: però quelle dell'Impruneta non fanno eccezione alle altre perchè anch'esse fan parte della zona sovrastante ai calcari ad *Helminthoida* con *N. subirregularis* de la H., dei Falciani.

Lo Zaccagna nei dintorni di Montecatini e Monsummano, ed altri, hanno talora attribuito alla presente zona serpentinoso le breccie che qualche volta accompagnano il calcare nummulitico delle zone più antiche e che sono glaucenose, e formate da frantumi di rocce antichissime, come *gneiss*, graniti, dioriti o diabasi talora serpentinizati ma con caratteri diversi dalle serpentine derivanti da Peridotiti; talora vi saranno forse anche frantumi di serpentine, ma d'origine e d'età diverse da quelle eoceniche.

(3) Il De Angelis mi attribuì una confusione di strati nummulitici di Castel Madama col Miocene; ma per verità questa è la prima volta che io parlo dei calcari nummulitici della provincia di Roma fuori di Civitavecchia.



valle del suo affluente Licenza, specialmente a destra, a Roccagiovane, Licenza, e rimpetto Percile.

Essi sono perfettamente concordanti sopra il calcare rosso con selce che credo Cretaceo, e sono banchi regolari di calcare selcifero, grigio chiaro o scuro, compatto o anche ceroidi, più spesso screziato, alternativamente fino e grossolano, organogenico, e principalmente costituito da *Nummulites* e da *Orbitoides* con frammenti di Coralli e di Briozoi che gremiscono tanto il calcare quanto la silice nella quale sono eventualmente convertiti. Vi sono rappresentati vari piani dell'Eocene, come risulta dalle seguenti specie determinate tutte dal mio assistente dott. Alessandro Martelli.

Rimpetto Percile, in strati bassi, si trovano insieme *Alveolina* sp., *Orbitoides aspera* Gumb., *O. papyracea* Boub., *Nummulites Guettardi* D'Arch. et H., *N. biaritzensis* D'Arch., *N. sub Beaumonti* De la H., *N. Lamarcki* D'Arch. et H., *N. laevigata* Lck., *N. elegans* Sow., *N. planulata* Lck. Questi strati con la coppia *Lamarcki* e *laevigata*, appartengono alla parte più antica dell'Eocene medio, se non anche alla più alta di quello inferiore. Da Roccagiovane, da un frammento di calcare proveniente da strati più alti, provengono *Nummulites variolaria* Sow., *N. Guettardi* D'Arch. et H., *N. biaritzensis* D'Arch., *N. Lucasana* Defr., et var. *obsoleta* De la H., var. *granulata* De la H., *N. perforata* D'Orb. var. *Renevieri* De la H., et *obesa* Leym., fossili appartenenti alla zona media dell'Eocene medio, come l'arenaria di Civitavecchia.

Alla stessa zona o ad ogni modo all'Eocene medio, appartiene il calcare di Guadagnolo sulla sinistra dell'Aniene con la coppia *N. Lucasana* e *perforata* determinata dal Tellini al De Angelis.

Negli strati superiori, lungo tutta la valle del Licenza, dominano grandemente le *Orbitoides* con Briozoi; talora anzi esse costituiscono l'intera massa, anche della silice. Alle specie di *Nummulites* dette sopra, subentra una piccola Nummulite striata con *Orbitoides aspera* Gumb., *O. papyracea* Boub., typus et var. *Fortisi* D'Arch., *O. dispansa* Sow., *O. applanata* Sow., *O. radians* D'Arch., *Heterostegina* sp., *Anomalina* sp., *Operculina* sp., il quale complesso è attribuibile, per l'abbondanza delle *Orbitoides*, alla parte più alta dell'Eocene medio, od all'Eocene superiore. De Angelis lo accenna a Castel Madama sulla sinistra dell'Aniene. È possibile che a questo piano, se non ad altro più recente, appartengano i calcari a piccole *Orbitoides* di Veroli, Colleparado, Trisulti, nella valle del Sacco, dei quali non ho raccolto nè studiato esemplari (1).

(1) Ad Alatri, a Fumone, ed in vari luoghi dei monti Ernici, calcari cretacei a *Hippurites* e *Radiolites* con minuti e svariati frammenti organici, identici a quelli della Creta superiore (Turoniano e Senoniano) della Grecia e della Dalmazia, furono talora appellati calcari nummulitici; ma di *Nummulites* non vi è traccia alcuna. Nemmeno sono nummulitici ma cretacei i calcari screziati della Valle di S. Marta tra Fumone e Ferentino. A



L'altezza totale di questi calcari nummulitici è di non più che 500 m. Con eguali caratteri si ripetono a settentrione a Orvinio e nelle vicinanze entro i confini dell'Umbria, a levante nelle Marche, a mezzogiorno in Basilicata e nelle Calabrie per lo meno nei dintorni di Stilo.

**Matematica.** — *Sulle soluzioni comuni a due equazioni lineari a derivate parziali con due variabili indipendenti.* Nota del dottor TOMMASO BOGGIO, presentata dal Socio L. BIANCHI.

In questa Nota espongo un procedimento che permette di trovare la condizione necessaria e sufficiente affinchè due equazioni lineari, a due variabili indipendenti, d'ordine qualunque, delle quali una è omogenea, abbiano almeno una soluzione comune <sup>(1)</sup>. Indico poi alcune applicazioni del risultato ottenuto <sup>(2)</sup>.

1. Sia  $\Phi$  una funzione di  $x$ ,  $y$ , e consideriamo le equazioni lineari:

$$(1) \quad \mathfrak{D}_1 z = \sum_{ij}^m a_{ij} \frac{\partial^{i+j} z}{\partial x^i \partial y^j} = \Phi \quad (3)$$

$$(2) \quad \mathfrak{D}_2 z = \sum_{ij}^n a'_{ij} \frac{\partial^{i+j} z}{\partial x^i \partial y^j} = 0,$$

ove le  $a$ ,  $a'$  sono coefficienti costanti, e  $z$  è una funzione incognita di  $x$ ,  $y$ .

Supponiamo poi dapprima che le espressioni  $\mathfrak{D}_1$ ,  $\mathfrak{D}_2$  non abbiano a comune, come fattore, nessuna espressione differenziale, cioè che siano *prime*

Guarcino sono indicati calcari con *Orbitoides* e *Nummulites*. Calcari nummulitici non ve ne ho trovati; le *Orbitoides* appartengono alla Creta superiore, come quelle che Marinelli ha trovato nella Creta del Monte Conero ad Ancona e del Monte Indica in Sicilia, e come quelle di Pachino pure in Sicilia: il De Gregorio distinse queste col nome generico di *Simplorbites*; ma Douvillé e Schlumberger serbano anzi ad esse il nome di *Orbitoides* attribuendo a sottogeneri diversi le specie più recenti.

<sup>(1)</sup> Nel caso di due equazioni di 2° ordine, anche non lineari, la questione è stata trattata dal prof. Bianchi. Cfr. Bianchi, *Sulle soluzioni comuni a due equazioni a derivate parziali di 2° ordine con due variabili* (Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, serie 4ª, vol. II, 2° semestre 1886).

<sup>(2)</sup> I calcoli relativi si troveranno esposti per disteso in una Memoria di prossima pubblicazione.

(3) Scrivendo  $\sum_{ij}^m$  intendiamo che ad  $i$ ,  $j$ , bisogna dare quei valori (interi e positivi o nulli) la cui somma è  $\leq m$ ; quando invece scriveremo  $\sum_{ij}'^m$  intenderemo di dare ad  $i$ ,  $j$  solo i valori (interi e positivi o nulli) la cui somma vale  $m$ .

tra loro; allora io dico che: La condizione necessaria e sufficiente affinché le (1), (2) abbiano soluzioni comuni è che sia soddisfatta l'equazione:

$$(3) \quad \mathfrak{D}_2 \Phi = 0.$$

È intanto facile vedere che questa condizione è necessaria. Infatti si ha, dalla (1):

$$\mathfrak{D}_2 \mathfrak{D}_1 z = \mathfrak{D}_2 \Phi = \mathfrak{D}_1 \mathfrak{D}_2 z$$

onde, per la (2):

$$\mathfrak{D}_2 \Phi = 0,$$

come si era asserito.

2. Mostriamo ora che quella condizione è pure sufficiente.

Prendiamo perciò le derivate parziali successive dei primi  $n - 1$  ordini della (1) e dei primi  $m - 1$  ordini della (2); otteniamo così le equazioni:

$$\sum_0^m a_{ij} \frac{\partial^{i+j+h+k} z}{\partial x^{i+h} \partial y^{j+k}} = \frac{\partial^{h+k} \Phi}{\partial x^h \partial y^k}, \quad (h+k < n-1)$$

$$\sum_0^n a'_{ij} \frac{\partial^{i+j+h+k} z}{\partial x^{i+h} \partial y^{j+k}} = 0, \quad (h+k < m-1)$$

$$\sum_0^m a_{ij} \frac{\partial^{i+j+n-1} z}{\partial x^{i+h} \partial y^{j+k}} = \frac{\partial^{n-1} \Phi}{\partial x^h \partial y^k}, \quad (h+k = n-1)$$

$$\sum_0^n a'_{ij} \frac{\partial^{i+j+m-1} z}{\partial x^{i+h} \partial y^{j+k}} = 0, \quad (h+k = m-1);$$

ponendo, per brevità:

$$p_{r,s} = \frac{\partial^{r+s} z}{\partial x^r \partial y^s}, \quad (r+s < m+n-1)$$

$$q_{r,s} = \frac{\partial^{m+n-1} z}{\partial x^r \partial y^s}, \quad (r+s = m+n-1)$$

possiamo scrivere:

$$(4) \quad \sum_0^m a_{ij} p_{i+h,j+k} = \frac{\partial^{h+k} \Phi}{\partial x^h \partial y^k}, \quad (h+k < n-1)$$

$$(5) \quad \sum_0^n a'_{ij} p_{i+h,j+k} = 0, \quad (h+k < m-1)$$

$$(6) \quad \sum_0^m a_{ij} q_{i+h,j+k} + \sum_0^{m-1} a'_{ij} p_{i+h,j+k} = \frac{\partial^{n-1} \Phi}{\partial x^h \partial y^k}, \quad (h+k = n-1)$$

$$(7) \quad \sum_0^n a'_{ij} q_{i+h,j+k} + \sum_0^{n-1} a_{ij} p_{i+h,j+k} = 0, \quad (h+k = m-1).$$



Le equazioni (6), (7) sono  $n + m$  in tutto, onde supposto diverso da zero il determinante  $A$  formato coi coefficienti delle funzioni  $\varphi$ , esse determinano le  $m + n$  funzioni  $\varphi$  in funzione delle  $p$ .

3. Ciò posto, è chiaro che basta determinare le  $p_{r,s}$  in modo che siano soddisfatte le equazioni ai differenziali totali:

$$(8) \quad \begin{cases} dp_{r,s} = p_{r+1,s} dx + p_{r,s+1} dy & , \quad (r + s < m + n - 2) \\ dp_{r,s} = \varphi_{r+1,s} dx + \varphi_{r,s+1} dy & , \quad (r + s = m + n - 2). \end{cases}$$

Indichiamo poi con  $f$  una funzione di  $x, y$  e delle  $p_{r,s}$  (queste quantità essendo ora riguardate come variabili indipendenti) e consideriamo le equazioni:

$$(9) \quad \begin{cases} Xf = \frac{\partial f}{\partial x} + \sum_{r,s}^{m+n-3} p_{r+1,s} \frac{\partial f}{\partial p_{r,s}} + \sum_{r,s}^{m+n-2} \varphi_{r+1,s} \frac{\partial f}{\partial p_{r,s}} = 0 \\ Yf = \frac{\partial f}{\partial y} + \sum_{r,s}^{m+n-3} p_{r,s+1} \frac{\partial f}{\partial p_{r,s}} + \sum_{r,s}^{m+n-2} \varphi_{r,s+1} \frac{\partial f}{\partial p_{r,s}} = 0. \end{cases}$$

Allora, in virtù di una nota proprietà, affinchè il sistema (8) sia integrabile è necessario e sufficiente che il sistema (9) sia Jacobiano, cioè che sia identicamente:

$$X(Yf) - Y(Xf) = 0;$$

ora si ha

$$X(Yf) - Y(Xf) = \sum_{r,s}^{m+n-3} (Xp_{r,s+1} - Yp_{r+1,s}) \frac{\partial f}{\partial p_{r,s}} + \sum_{r,s}^{m+n-2} (X\varphi_{r,s+1} - Y\varphi_{r+1,s}) \frac{\partial f}{\partial p_{r,s}},$$

e poichè dalle (9) si deduce:  $Xp_{r,s+1} = p_{r+1,s+1} = Yp_{r+1,s}$ , ne viene che dovrà essere identicamente:

$$(10) \quad X\varphi_{r,s+1} - Y\varphi_{r+1,s} = 0 \quad , \quad (r + s = m + n - 2).$$

Queste equazioni sono in tutto  $m + n - 1$ ; giova però notare che esse non sono tutte indipendenti, perchè ora mostreremo che se è soddisfatta una di esse, lo saranno pure tutte le altre.

Infatti prendendo l' $X$  e l' $Y$  di ambo i membri delle (6), (7) otteniamo:

$$(6') \quad \sum_{i,j}^m a_{ij} X\varphi_{i+h,j+k} + \sum_{i,j}^{m-1} a_{ij} \varphi_{i+h+1,j+k} + \sum_{i,j}^{m-2} a_{ij} p_{i+h+1,j+k} = \frac{\partial^n \Phi}{\partial x^{h+1} \partial y^k},$$

$$(h + k = n - 1)$$

$$(6'') \quad \sum_{i,j}^m a_{ij} Y\varphi_{i+h,j+k} + \sum_{i,j}^{m-1} a_{ij} \varphi_{i+h,j+k+1} + \sum_{i,j}^{m-2} a_{ij} p_{i+h,j+k+1} = \frac{\partial^n \Phi}{\partial x^h \partial y^{k+1}},$$

$$(h + k = n - 1)$$

$$(7') \sum_0^n a'_{ij} X \mathfrak{g}_{i+h, j+k} + \sum_0^{n-1} a'_{ij} \mathfrak{g}_{i+h+1, j+k} + \sum_0^{n-2} a'_{ij} p_{i+h+1, j+k} = 0$$

$$(h+k=m-1)$$

$$(7'') \sum_0^n a'_{ij} Y \mathfrak{g}_{i+h, j+k} + \sum_0^{n-1} a'_{ij} \mathfrak{g}_{i+h, j+k+1} + \sum_0^{n-2} a'_{ij} p_{i+h, j+k+1} = 0,$$

$$(h+k=m-1).$$

Dalle (6'), (6'') si ha sottraendo:

$$(6_1) \sum_0^m a'_{ij} (X \mathfrak{g}_{i+h, j+k+1} - Y \mathfrak{g}_{i+h+1, j+k}) = 0, \quad (h+k=n-2),$$

e, dalle (7'), (7''):

$$(7_1) \sum_0^n a'_{ij} (X \mathfrak{g}_{i+h, j+k+1} - Y \mathfrak{g}_{i+h+1, j+k}) = 0, \quad (h+k=m-2);$$

onde le  $m+n-1$  quantità  $X \mathfrak{g}_{r, s+1} - Y \mathfrak{g}_{r+1, s}$  sono legate dalle  $m+n-2$  equazioni (6<sub>1</sub>), (7<sub>1</sub>), che sono lineari ed omogenee; inoltre i determinanti d'ordine  $m+n-2$  estratti dalla matrice dei coefficienti non possono essere tutti nulli, perchè se ciò accadesse dovrebbe pure essere nullo  $\Delta$ , ciò che si è escluso; risolvendo pertanto le (6<sub>1</sub>), (7<sub>1</sub>) rispetto ad  $m+n-2$  incognite, i cui coefficienti costituiscano uno di questi determinanti non nulli, avremo queste incognite espresse come funzioni lineari ed omogenee della rimanente, onde se questa è nulla, sono pure nulle tutte le altre  $m+n-2$ ; e ciò prova il nostro asserto.

4. Ora mostreremo che dalle (10) si deduce la (3), e viceversa.

Infatti dalle (6'), dall'ultima delle (6'') (cioè quella corrispondente ad  $h=0$ ) e dalle (6), (4), si ricava facilmente:

$$\begin{aligned} \sum_0^m a_{ij} \left[ \sum_0^{n-1} a'_{n-h, k} X \mathfrak{g}_{i+n-1-k, j+k} + a'_{0n} Y \mathfrak{g}_{i, j+n-1} + \sum_0^{n-1} a'_{hk} \mathfrak{g}_{i+h, j+k} + \right. \\ \left. + \sum_0^{n-2} a'_{hk} p_{i+h, j+k} \right] + \sum_0^{m-1} a_{ij} \left( \sum_0^n a'_{hk} \mathfrak{g}_{i+h, j+k} + \sum_0^{n-1} a'_{hk} p_{i+h, j+k} \right) + \\ + \sum_0^{m-2} a_{ij} \left( \sum_0^n a'_{hk} p_{i+h, j+k} \right) = \sum_0^n a'_{hk} \frac{\partial^{h+k} \Phi}{\partial x^h \partial y^k}, \end{aligned}$$

ora, in virtù delle (5), (7) le espressioni entro le (...) sono entrambe nulle, quindi rimane:

$$(11) \sum_0^m a_{ij} \left[ \sum_0^{n-1} a'_{n-h, k} X \mathfrak{g}_{i+n-1-k, j+k} + a'_{0n} Y \mathfrak{g}_{i, j+n-1} + \sum_0^{n-1} a'_{hk} \mathfrak{g}_{i+h, j+k} + \right. \\ \left. + \sum_0^{n-2} a'_{hk} p_{i+h, j+k} \right] = \mathfrak{D}_2 \Phi.$$



Ora osserviamo che se nelle (7') al posto di  $h$  si legge  $h-1$ , e poi si permutano  $h$ ,  $k$  con  $i$ ,  $j$  si ha:

$$\sum_0^n a'_{hk} X \varphi_{i+h-1, j+k} + \sum_0^{n-1} a'_{hk} \varphi_{i+h, j+k} + \sum_0^{n-2} a'_{hk} p_{i+h, j+k} = 0,$$

$$(i = 1, 2, \dots, m \quad ; \quad i + j = m);$$

e dall'ultima delle (7'') (cioè quella corrispondente ad  $h=0$ ) permutando  $h$ ,  $k$  con  $i$ ,  $j$  si ottiene:

$$\sum_0^n a'_{hk} Y \varphi_{h, m+k-1} + \sum_0^{n-1} a'_{hk} \varphi_{h, m+k} + \sum_0^{n-2} a'_{hk} p_{h, m+k} = 0.$$

Sostituendo nella (11) e riducendo, si deduce:

$$(12) \quad -a'_{0n} \sum_k^{m-1} a_{m-k, k} (X \varphi_{m+k-1, n+k} - Y \varphi_{m-k, n+k-1}) +$$

$$+ a_{0m} \sum_k^{n-1} a'_{n-k, k} (X \varphi_{n-k-1, m+k} - Y \varphi_{n-k, m+k-1}) = \mathfrak{D}_2 \Phi.$$

Ora, se le (10) sono soddisfatte, le quantità entro le (...) sono nulle e così otteniamo la (3). Inversamente, se la (3) è soddisfatta, l'equazione precedente unita alle (6<sub>1</sub>), (7<sub>1</sub>) dà un sistema di  $m+n-1$  equazioni, lineari ed omogenee fra le  $m+n-1$  incognite  $X \varphi_{r, s+1} - Y \varphi_{r+1, s}$ , e siccome è facile vedere che il determinante dei coefficienti, a meno del segno, vale A, il quale è stato supposto diverso da zero, si conclude che devono necessariamente esser nulle tutte le incognite; e così otteniamo le (10), come avevamo asserito.

In tal modo il nostro teorema è completamente dimostrato.

Abbiamo supposto che il determinante A fosse diverso da zero; però il teorema, in generale, continua ancora a sussistere anche se  $A=0$ .

5. Supponiamo ora che le espressioni  $\mathfrak{D}_1$ ,  $\mathfrak{D}_2$  non siano prime tra loro; sia cioè:

$$\mathfrak{D}_1 = \mathfrak{D}' \mathfrak{D} \quad , \quad \mathfrak{D}_2 = \mathfrak{D}'' \mathfrak{D},$$

ove  $\mathfrak{D}'$ ,  $\mathfrak{D}''$  sono espressioni prime tra loro.

Le (1), (2) diventano allora:

$$(1') \quad \mathfrak{D}' \mathfrak{D} z = \Phi \quad , \quad \mathfrak{D}'' \mathfrak{D} z = 0;$$

orbene la condizione necessaria e sufficiente affinchè le equazioni precedenti abbiano soluzioni comuni è che sia soddisfatta l'equazione:

$$\mathfrak{D}'' \Phi = 0.$$

Infatti, posto  $Z = \mathfrak{D} z$ , le equazioni (1') possono scriversi:

$$\mathfrak{D}' Z = \Phi \quad , \quad \mathfrak{D}'' Z = 0,$$

e applicando il teorema del § 1 a queste due equazioni, si conclude la proposizione enunciata.

6. Vediamo alcune applicazioni del teorema del § 1.

Indichiamo con  $\mathfrak{D}$  un'espressione lineare analoga a  $\mathfrak{D}_1$ , e con  $u(x, y)$  una funzione di  $x, y$ , e calcoliamo  $\mathfrak{D}(xu)$ ; è chiaro che si avrà un risultato della forma:

$$\mathfrak{D}(xu) = x \mathfrak{D}u + \mathfrak{D}_x u,$$

$\mathfrak{D}_x$  essendo un'espressione lineare di un tipo analogo a  $\mathfrak{D}$  <sup>(1)</sup>.

Se la funzione  $u$  soddisfa all'equazione  $\mathfrak{D}u = 0$ , si trae:

$$\mathfrak{D}^2(xu) = 0.$$

Se  $v(x, y)$  è una funzione che verifica l'equazione  $\mathfrak{D}v = 0$ , e si pone:

$$(13) \quad U = xu + v,$$

si ha  $\mathfrak{D}^2 U = 0$ .

Supponiamo ora che le espressioni  $\mathfrak{D}$ ,  $\mathfrak{D}_x$  siano prime tra loro, allora si può dimostrare che: *Ogni funzione  $U$  che soddisfa all'equazione  $\mathfrak{D}^2 U = 0$  può rappresentarsi colla (13).*

È chiaro che basta per ciò dimostrare che, data la funzione  $U$ , si può sempre determinare una funzione  $u$  che soddisfa alle equazioni:

$$\mathfrak{D}(U - xu) = 0, \quad \mathfrak{D}u = 0,$$

ossia, posto  $\Phi = \mathfrak{D}U$ :

$$\mathfrak{D}_x u = \Phi, \quad \mathfrak{D}u = 0.$$

Dall'espressione di  $\Phi$  risulta  $\mathfrak{D}\Phi = 0$ ; quindi pel teorema del § 1 possiamo affermare che esiste sempre la funzione  $u$ , e così il teorema è dimostrato.

Supponendo sempre  $\mathfrak{D}$ ,  $\mathfrak{D}_x$  prime tra loro, si può dimostrare che *ogni funzione  $U$  che soddisfa all'equazione  $\mathfrak{D}^p U = 0$  può rappresentarsi colla formola:*

$$U = x^{p-1} u_1 + x^{p-2} u_2 + \dots + x u_{p-1} + u_p,$$

le  $u$  essendo funzioni che soddisfanno all'equazione  $\mathfrak{D}u = 0$  <sup>(2)</sup>.

(1) Se  $\mathfrak{D} = \sum a_{ij} \frac{\partial^{i+j}}{\partial x^i \partial y^j}$ , si ha  $\mathfrak{D}_x = \sum a_{ij} i \frac{\partial^{i+j-1}}{\partial x^{i-1} \partial y^j}$ , cioè  $\mathfrak{D}_x$  non è altro che la derivata funzionale, rispetto ad  $x$ , dell'espressione  $\mathfrak{D}$ .

(2) Se l'equazione  $\mathfrak{D} = 0$  si riduce all'equazione di Laplace  $\Delta^2 = 0$ , questo teorema è del prof. Almansi. Cfr. Almansi, *Sull'integrazione dell'equazione differenziale  $\Delta^{2n} = 0$*  (Annali di Matematica; serie III, t. II, a. 1898).



7. Poniamo ora:  $\mathcal{D} = \mathcal{D}_1 \mathcal{D}_2$ . Allora si può dimostrare, procedendo come nel § precedente, che ogni funzione  $U$  che soddisfa all'equazione  $\mathcal{D}U = 0$ , può esprimersi colla formola  $U = U_1 + U_2$ , ove  $U_1$ ,  $U_2$  sono funzioni che verificano le equazioni  $\mathcal{D}_1 U_1 = 0$ ,  $\mathcal{D}_2 U_2 = 0$ .

Da quanto precede risulta che ogni funzione  $U$  che soddisfa all'equazione  $\mathcal{D}_1^p \mathcal{D}_2^q U = 0$ , può rappresentarsi mediante funzioni che verificano le equazioni  $\mathcal{D}_1 = 0$ ,  $\mathcal{D}_2 = 0$ .

Si può pertanto dire: *Se l'espressione  $\mathcal{D}$  è decomponibile nel prodotto di altre espressioni lineari, l'integrale generale dell'equazione  $\mathcal{D} = 0$  può esprimersi mediante gli integrali di altre equazioni più semplici.*

8. Le proprietà precedenti possono estendersi ad equazioni lineari a coefficienti variabili, aggiungendo però la condizione della commutabilità fra le varie espressioni lineari che si considerano.

Per quanto riguarda il teorema del § 1, bisogna supporre che  $\mathcal{D}_1$ ,  $\mathcal{D}_2$  siano commutabili, cioè che  $\mathcal{D}_1 \mathcal{D}_2 = \mathcal{D}_2 \mathcal{D}_1$ ; relativamente ai teoremi del § 6, bisogna aggiungere la condizione che  $\mathcal{D}$ ,  $\mathcal{D}_\infty$  siano commutabili; per i teoremi del § 7, bisogna che  $\mathcal{D}_1$ ,  $\mathcal{D}_2$  siano commutabili, e così pure siano commutabili  $\mathcal{D}_1$ ,  $\mathcal{D}_{1\infty}$  e  $\mathcal{D}_2$ ,  $\mathcal{D}_{2\infty}$ .

**Meccanica.** — *Intorno ad alcuni particolari movimenti di un punto sopra una superficie.* Nota di E. DANIELE, presentata dal Socio VOLTERRA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Meccanica.** — *Sul problema generale della sismografia.* Nota IV del dott. M. CONTARINI, presentata dal Socio V. CERRUTI.

In una Nota precedente, la terza di questa serie <sup>(1)</sup>, aveva stabilito le equazioni differenziali che reggono il moto dei varî strumenti sismici, supponendoli costituiti ciascuno da un'unica massa sospesa almeno per un punto al terreno e soddisfacente a certe condizioni relative agli assi principali d'inerzia. Quanto alle forze aveva ammesso il seguente postulato sperimentale, che non richiede alcuna ipotesi sulla loro natura e che per la sua generalità è applicabile a tutte le specie di strumenti considerati: « *Qualsiasi strumento sismico è soggetto alla gravità e ad un sistema di resi-*

<sup>(1)</sup> V. pag. 472.

*stenze passive che hanno per risultante una coppia di momento infinitesimo rispetto al peso della massa oscillante » (1).*

Arrivati a questo punto, sarebbe impossibile procedere alla integrazione delle equazioni differenziali trovate, perchè il precedente postulato lascia indeterminata la forma analitica delle forze. Però, senza analizzarle dal punto di vista fisico, si può facilmente risolvere la difficoltà che qui si presenta; e ciò appunto mi propongo di fare in questa Nota, ottenendo un risultato che mi sembra abbastanza notevole, perchè evita l'analisi sopra accennata, la quale si concreterebbe poi in altre ipotesi speciali più o meno verosimili ma sempre arbitrarie (2).

16. Per raggiungere lo scopo propostomi, basta ricorrere a un secondo postulato sperimentale, che è verificato con grandissima approssimazione da tutti gli strumenti registratori dei movimenti microsismici:

*« Se uno qualunque degli strumenti considerati si muove mentre il terreno è in quiete, le componenti del suo moto sono oscillazioni isocrone smorzate secondo la legge del decremento logaritmico » (3).*

Per vedere come una tale premessa sia sufficiente, seguo un metodo analogo a quello già seguito in altri lavori. Si noti che le resistenze compariscono soltanto negli ultimi termini delle equazioni (16), (16<sub>1</sub>), (17) e (19<sub>1</sub>), cioè in quelle funzioni  $\Phi$ ,  $\Psi$ , ...,  $\Omega$ , che sono definite dalle posizioni (R), (R<sub>1</sub>), (S), (T) e che furono messe in evidenza perchè non contengono esplicitamente le componenti del moto sismico. Ora le equazioni differenziali citate valgono qualunque sia il movimento del terreno; quindi, in particolare, anche quando il terreno è in quiete, cioè quando tutte le componenti del moto sismico sono nulle insieme con le loro derivate. Ma in tal caso si annullano identicamente tutti i termini delle equazioni, esclusi gli ultimi; ossia il movimento strumentale non perturbato da azioni sismiche soddisfa alle equazioni:

$$\Phi = 0, \quad \Psi = 0, \dots, \quad \Omega = 0.$$

Ciascuna di queste equazioni contiene esplicitamente una sola componente del moto relativo, ed è della forma

$$N = \varepsilon'' + I\varepsilon + J = 0,$$

rappresentando genericamente con  $\varepsilon$  una delle variabili  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\omega$ , con I

(1) V. al numero 11, pag. 473.

(2) A questa analisi aveva ricorso nella mia I Nota *Sulla determinazione dei moti sismici*, Rendic. Acc. Linc., vol. X, pag. 143. Sebbene i risultati allora ottenuti concordino con quelli che otterrò al presente, pure riconosco che molte obiezioni si potrebbero fare alle ipotesi ammesse sulle singole forze, specialmente sugli attriti delle leve scriventi, che sono la parte più importante delle resistenze passive.

(3) S' intende che le conseguenze alle quali arriverò sono applicabili soltanto agli strumenti che non si scostano sensibilmente dalla legge enunciata.



una funzione nota del *peso*, che può essere anche nulla, e con  $J$  una funzione lineare delle forze incognite.

Poichè si ammette che il moto rappresentato dalla variabile  $\varepsilon$  è retto dall'equazione  $N = 0$  è un'oscillazione smorzata secondo la legge del decremento logaritmico,  $\varepsilon$  deve avere la forma

$$(20) \quad \varepsilon = e^{Ht} (P \sin Kt + Q \cos Kt) = f(t);$$

e quindi la funzione  $N$ , con la quale si rappresenta genericamente una delle  $\Phi, \Psi, \dots, \Omega$ , deve essere del tipo

$$(21) \quad \varepsilon'' - 2H\varepsilon' + (H^2 + K^2) \varepsilon.$$

Per dimostrarlo basterà provare: *a*) che la  $\varepsilon$  definita dalla (20) è la funzione più generale soddisfacente alle condizioni impostele dalla natura del movimento strumentale; *b*) ch'essa è appunto l'integrale generale della equazione

$$\varepsilon'' - 2H\varepsilon' + (H^2 + K^2) \varepsilon = 0.$$

*a*) Qualunque siano le costanti  $P$  e  $Q$ , esiste sempre un istante  $t_0$ , definito dalla condizione

$$\frac{Q}{P} = -tg K t_0,$$

nel quale la funzione  $f(t)$  si annulla; ma allora essa si annulla anche in tutti e soli gl'istanti della forma

$$t_0 + m\pi, \quad (m = \text{intero qualunque})$$

purchè risulti

$$K\pi = \pi;$$

quindi, prefissata mediante l'esperienza la costante  $\pi$ , basterà prendere

$$(V) \quad K = \frac{\pi}{\tau}$$

perchè la funzione  $\varepsilon = f(t)$  rappresenti un *movimento oscillatorio col periodo semplice eguale a  $\tau$* .

Resta determinato anche un istante  $t_1$ , definito dalla condizione

$$\frac{PK + QH}{QK - PH} = tg K t_1, \quad (1)$$

(1) Si può osservare che  $t_1$  non è arbitrario, ma anzi dipende da  $t_0$  e non differisce mai da  $t_0$  per multipli interi di  $\pi$ . Infatti, ricordando la definizione di  $t_0$ , questa eguaglianza diventa:

$$tg K t_1 = \frac{H tg K t_0 - K}{K tg K t_0 + H}.$$

Se ora fosse

$$t_1 = t_0 + r\pi,$$

sarebbe

$$tg K t_1 = tg K t_0,$$

e la precedente identità porterebbe alla conseguenza assurda

$$K = 0.$$

nel quale si annulla la funzione

$$\varepsilon' = f'(t) = e^{Ht} [(PH - QK) \operatorname{sen} Kt + (PK + QH) \cos Kt],$$

e allora si trova ch'essa si annulla anche per tutti gl'istanti della forma

$$t_1 + m\tau \quad (m = \text{intero qualunque}).$$

Ma le radici di  $\varepsilon' = 0$  sono istanti di massimo o minimo per  $\varepsilon$ ; i valori assoluti di questi massimi e minimi sono appunto le *ampiezze* delle oscillazioni semplici; e quindi se l'ampiezza d'una oscillazione qualunque è

$$\varepsilon_1 = |f(t_1)| = e^{Ht_1} |P \operatorname{sen} K t_1 + Q \cos K t_1|,$$

l'ampiezza della successiva sarà

$$\varepsilon_2 = |f(t_1 + \tau)| = e^{H(t_1 + \tau)} |P \operatorname{sen} K (t_1 + \tau) + Q \cos K (t_1 + \tau)|;$$

ossia ricordando che, per la (V), i coefficienti di  $e^{Ht_1}$ ,  $e^{H(t_1 + \tau)}$  hanno identico valore assoluto, sarà

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 \cdot e^{H\tau}.$$

Siccome la legge del *decremento logaritmico* dice che deve essere costante e  $> 1$  il rapporto  $\varepsilon_1 : \varepsilon_2$ , prefissato coll'esperienza il valore  $h$  di questo rapporto, basterà prendere

$$(V_1) \quad H = - \frac{\lg_e h}{\tau}$$

perchè la funzione  $\varepsilon$  rappresenti veramente il moto strumentale.

Resta ancora a dimostrare che  $\varepsilon$  è la funzione più generale dotata di questa proprietà. Infatti supponiamo invece che ne esista un'altra,  $v$ : allora  $v$  dovrà annullarsi soltanto negli istanti  $t_0 + m\tau$  che annullano  $\varepsilon$ , e diventar massima o minima solo negli istanti  $t_1 + m\tau$  che annullano  $\varepsilon'$ .

Ma qualunque sia  $v$ , possiamo sempre determinare una funzione  $u$  in modo che risulti

$$v = \varepsilon + u;$$

donde

$$v' = \varepsilon' + u'.$$

Perchè  $v$  e  $v'$  si annullino rispettivamente con  $\varepsilon$  e con  $\varepsilon'$  è necessario che anche  $u$  e  $u'$  si annullino con  $\varepsilon$  e con  $\varepsilon'$ , cioè che sia

$$u = \varphi \cdot \varepsilon, \quad u' = \psi \varepsilon' \\ [\varphi, \psi \text{ funzioni finite}];$$

e siccome dalla prima di queste egualianze si deduce

$$u' = \varphi' \varepsilon + \varphi \varepsilon',$$



questa non è compatibile con la seconda, se non è  $\varphi' = 0$ , ossia

$$\varphi = \psi = \text{costante.}$$

Ora si osservi che nell'espressione di  $\varepsilon$  esiste già un fattore costante arbitrario, perchè l'istante  $t_0$  definisce il rapporto fra le costanti P, Q, non già il loro valore assoluto: dunque la  $\varepsilon$  definita dalla (20) è sostanzialmente identica a  $v$ , ossia è la funzione più generale che rappresenti il moto strumentale non perturbato.

Come si è veduto, le costanti H e K sono perfettamente determinate, essendo legate alle costanti strumentali ( $\tau$ ,  $h$ ) dalle equazioni (V) e (V<sub>1</sub>); invece le costanti P e Q restano arbitrarie, potendosi nei singoli casi attribuire loro valori opportuni perchè siano soddisfatte certe condizioni iniziali prestabilite. Dunque la (20) che *per ipotesi* deve essere un integrale della equazione  $N = 0$ , è appunto il suo integrale *generale*.

b) Questa osservazione permette di determinare subito la forma della funzione N. A tal fine basta ricordare la genesi delle equazioni differenziali del second'ordine; cioè derivare successivamente la equazione  $\varepsilon = f(t)$  e fra le equazioni

$$\varepsilon = f(t), \quad \varepsilon' = f'(t), \quad \varepsilon'' = f''(t)$$

eliminare le costanti P e Q. Nel caso attuale l'eliminazione è facilissima perchè le equazioni sono lineari in P, Q e quindi basta eguagliare a zero il determinante dei coefficienti. Sopprimendo nel determinante i fattori comuni, in modo che il coefficiente di  $\varepsilon''$  risulti eguale a  $+1$ , esso diventa identico all'espressione (21), come appunto si voleva dimostrare.

Ora sarebbe superfluo calcolare l'espressione analitica delle resistenze, poichè lo scopo finale di questa ricerca è di stabilire la forma definitiva delle funzioni  $\Phi, \dots, \Omega$ . Ma siccome questa forma è appunto data dalla (21), nella quale le costanti H e K si determinano direttamente con esperienze eseguite sui singoli strumenti, si vede che le resistenze passive devono essere *funzioni lineari delle rotazioni e delle velocità apparenti*: la quale conclusione giustifica le ipotesi più restrittive che nei precedenti lavori mi avevano condotto allo stesso risultato.

17. Prima di passare alla *integrazione* delle equazioni differenziali, cioè alla *determinazione in funzione del tempo delle sei incognite sismiche*  $\xi, \eta, \zeta, \alpha, \beta, \gamma$ , la quale sarà oggetto d'un altro lavoro, chiuderò questa Nota con la dimostrazione d'un teorema da me già enunciato in un'altra pubblicazione <sup>(1)</sup>, importante perchè può fornire un criterio sulla scelta delle disposizioni sperimentali più adatte alla determinazione del vero movimento sismico.

(1) *Lettera aperta al P. G. Alfani*, Bollett. Soc. Sism. Ital., vol. VII, fasc. 7°, nota 9.

Si supponga che le accelerazioni traslatorie del terreno  $\xi''$ ,  $\eta''$ ,  $\zeta''$ , sulle quali finora non s'era fatta alcuna restrizione, siano d'un ordine di grandezza paragonabile a quello delle rotazioni; potendosi in tal caso trascurare i loro prodotti per  $\pi$ ,  $\chi$ ,  $\varrho$ , tutte le equazioni differenziali si riducono alla forma

$$F + N = 0$$

essendo  $F$  una funzione lineare omogenea delle sei incognite e delle loro derivate seconde, ed  $N$  una funzione della forma (21), dipendente solo dal movimento apparente dello strumento. In pratica sarà generalmente nota la funzione  $N$  e si tratterà di determinare le incognite che compariscono in  $F$ ; ma se supponiamo nota la natura del movimento sismico, si potrà invece determinare *a priori* la forma del diagramma, cioè il movimento apparente dello strumento, bastando a tal fine considerare  $F$  come funzione nota, e come incognita quella che compare in  $N$ . Il caso che presenta la massima importanza per le applicazioni pratiche è contemplato nel seguente teorema generale:

« Se il movimento del terreno consiste d'un numero finito di rotazioni e traslazioni simultanee, *tutte infinitesime e oscillatorie*, il movimento apparente di qualunque strumento sismico consiste d'una oscillazione strumentale smorzata sovrapposta ad altrettante coppie di oscillazioni coi periodi ordinatamente eguali a quelli delle oscillazioni sismiche ».

Una qualunque delle sei componenti, che indicherò genericamente con  $\mathcal{V}$ , sia la risultante di  $r$  oscillazioni coi semiperiodi  $T_i$ , e con le massime ampiezze  $a_i$  corrispondenti agli istanti  $t_i$  ( $i = 1, 2, \dots, r$ ). Allora posto

$$k_i = \frac{\pi}{T_i},$$

avremo:

$$\mathcal{V} = \sum_1^r a_i \cos k_i (t - t_i),$$

$$\mathcal{V}'' = - \sum_1^r k_i^2 a_i \cos k_i (t - t_i);$$

e i termini della funzione  $F$  che dipendono dalla componente  $\mathcal{V}$ , e che sono della forma

$$a\mathcal{V} + b\mathcal{V}'',$$

si potranno raccogliere nella somma

$$\sum_1^r (a - bk_i^2) a_i \cos k_i (t - t_i).$$



Ripetendo lo stesso ragionamento per tutte le componenti, sviluppando  $\cos k_i(t - t_i)$ , e ponendo

$$(22) \quad \left. \begin{aligned} p_i &= (a - bk_i^2) a_i \sin k_i t_i \\ q_i &= (a - bk_i^2) a_i \cos k_i t_i \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots s$$

avremo infine una equazione differenziale della forma

$$(23) \quad \sum_1^s p_i \sin k_i t + \sum_1^s q_i \cos k_i t + \varepsilon'' + A\varepsilon' + B\varepsilon = 0.$$

È facile provare che essa può essere soddisfatta dalla funzione

$$\varepsilon_1 = \sum_1^s m_i \sin k_i t + \sum_1^s n_i \cos k_i t:$$

infatti sostituendo nella (23) ad  $\varepsilon$  e alle sue derivate questa espressione di  $\varepsilon_1$  e delle sue derivate, e raccogliendo i termini simili, si trova che la somma risultante è identicamente nulla se sono soddisfatte le seguenti condizioni necessarie e sufficienti:

$$(24) \quad \left. \begin{aligned} m_i (B - k_i^2) - n_i A k_i + p_i &= 0 \\ m_i A k_i + n_i (B - k_i^2) + q_i &= 0 \end{aligned} \right\} (i = 1, 2, \dots s).$$

Il determinante dei coefficienti di questo sistema di  $2s$  equazioni a  $2s$  incognite è un prodotto di  $s$  fattori della forma

$$(W) \quad \Delta_i = (A k_i)^2 + (B - k_i^2)^2;$$

e poichè nessuno dei fattori è identicamente nullo <sup>(1)</sup>, il sistema stesso ammette una soluzione unica e determinata:

$$(24_1) \quad m_i = - \frac{p_i (B - k_i^2) + q_i A k_i}{\Delta_i}; \quad n_i = \frac{p_i A k_i - q_i (B - k_i^2)}{\Delta_i}.$$

Dunque la funzione  $\varepsilon_1$  è un integrale della (23). Ma essa è soddisfatta anche dalla funzione

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + e^{Ht} (P \sin Kt + Q \cos Kt) \equiv \varepsilon_1 + f:$$

infatti per tal valore di  $\varepsilon$  il primo membro della (23) diventa

$$\left[ \sum (p_i \sin k_i t + q_i \cos k_i t) + \varepsilon_1'' + A\varepsilon_1' + B\varepsilon_1 \right] + [f'' + Af' + Bf];$$

e mentre la prima di queste due somme si annulla per ciò che fu dimostrato

<sup>(1)</sup> Infatti  $\Delta_i$  è somma di due quantità positive o nulle; ma mentre può annullarsi  $(B - k_i^2)$ , i fattori  $A$  e  $k_i$  sono sempre diversi da zero; perchè per le (Z) è

$A = -2H = \frac{2}{\tau} \log_e h$ , e  $k_i = \frac{\pi}{T_i}$ ; ora  $\tau$  e  $T_i$  sono quantità finite,  $h$  è  $> 1$ ; quindi  $A k_i$  non si annulla mai.

poco fa, la seconda si annulla per ciò che fu detto al numero precedente, purchè  $H$  e  $K$  siano tali da rendere

$$(Z) \quad A = -2H, \quad B = H^2 + K^2.$$

Infine si può dimostrare che questa funzione

$$(25) \quad \varepsilon = \sum_1^s (m_i \sin k_i t + n_i \cos k_i t) + e^{Ht} (P \sin Kt + Q \cos Kt)$$

è appunto l'integrale generale, cioè che per valori opportuni delle costanti arbitrarie  $P$  e  $Q$  possono essere soddisfatte certe condizioni iniziali prestabilite. Volendo infatti che nel tempo  $t_0$  la funzione e la sua derivata abbiano valori prefissati  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon'_0$ , è necessario e sufficiente che  $P$  e  $Q$  siano radici delle equazioni

$$\begin{aligned} e^{Ht_0} (P \sin Kt_0 + Q \cos Kt_0) + \sum (m_i \sin k_i t_0 + n_i \cos k_i t_0) - \varepsilon_0 &= 0 \\ e^{Ht_0} ([PH - QK] \sin Kt_0 + [PK + QH] \cos Kt_0) + \\ + \sum (k_i m_i \cos k_i t_0 - n_i k_i \sin k_i t_0) - \varepsilon'_0 &= 0; \end{aligned}$$

il qual sistema ammette una soluzione unica e determinata, perchè il determinante dei coefficienti è eguale a  $-K e^{2Ht_0}$  (1).

Dunque la (25) definisce nel modo più completo la componente  $\varepsilon$  del moto apparente dello strumento; e poichè essa esprime analiticamente il contenuto del teorema, questo resta completamente dimostrato.

18. Si può dargli ora una forma alquanto diversa che mette in maggiore evidenza le relazioni fra il diagramma e il movimento sismico.

Determinando convenientemente  $2s$  costanti  $b_i$ ,  $\tau_i$ , ( $i = 1, 2, \dots, s$ ), si può mettere la somma

$$\sum_1^s (m_i \sin k_i t + n_i \cos k_i t)$$

che comparisce nella (25), sotto la forma:

$$\sum_1^s b_i \cos k_i (t - \tau_i);$$

al qual fine è necessario e sufficiente che sia

$$m_i = b_i \sin k_i \tau_i, \quad n_i = b_i \cos k_i \tau_i$$

ossia

$$b_i^2 = m_i^2 + n_i^2, \quad \operatorname{tg} k_i \tau_i = \frac{m_i}{n_i}.$$

(1) Questo prodotto non può annullarsi perchè è  $K = \frac{\pi}{\tau}$  e il periodo d'oscillazione strumentale  $\tau$  è sempre finito, e d'altra parte il fattore esponenziale  $e^{2Ht_0}$  non si annulla mai.



D'altra parte le (24<sub>1</sub>), tenuto conto della (W), danno:

$$m_i^2 + n_i^2 = \frac{p_i^2 + q_i^2}{A_i},$$

$$\frac{m_i}{n_i} = \frac{\frac{p_i}{q_i} (B - k_i^2) + A k_i}{-\frac{p_i}{q_i} A k_i + B - k_i^2};$$

e siccome per le (22) è

$$p_i^2 + q_i^2 = a_i^2 (a - b k_i^2)^2, \quad \frac{p_i}{q_i} = \operatorname{tg} k_i t_i,$$

così avremo

$$(26) \quad \begin{cases} b_i = \pm \frac{a_i}{\sqrt{A_i}} (a - b k_i^2) \\ \operatorname{tg} k_i t_i = \frac{\operatorname{tg} k_i t_i (B - k_i^2) + A k_i}{-\operatorname{tg} k_i t_i A k_i + B - k_i^2} \end{cases}$$

e si potrà porre

$$(25_1) \quad \varepsilon = \sum_i^s b_i \cos k_i (t - t_i) + e^{Ht} (P \operatorname{sen} Kt + Q \cos Kt).$$

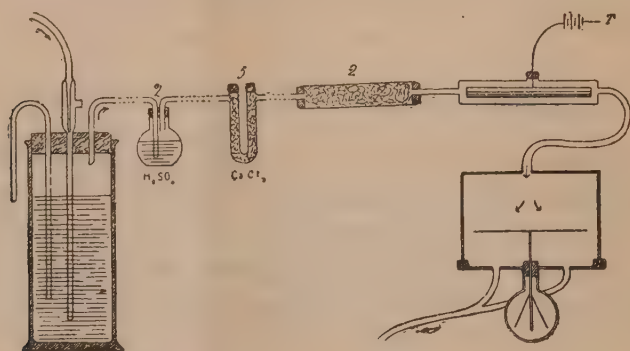
Al teorema dunque si potrà dare anche la forma seguente: « Ferme restando le ipotesi precedenti circa la natura del moto sismico, il diagramma che ne risulta consiste di un'oscillazione strumentale smorzata sovrapposta ad  $s$  oscillazioni sinusoidali di periodo ordinatamente eguale a quello delle onde sismiche; le massime ampiezze ed i tempi ad esse corrispondenti delle onde sismiche e delle oscillazioni registrate sono legate dalle relazioni (26) ».

**Fisica.** — *Conduttività elettrica acquistata dall'aria proveniente da una soffieria ad acqua.* Nota di A. POCHETTINO ed A. SELLA, presentata dal Socio BLASERNA.

1. In un lavoro sulla pretesa perdita di carica elettrica per evaporazione di un liquido elettrizzato (Pochettino e Sella, Rend. d. Acc. dei Lincei IX, 2, p. 3, 1900) noi avevamo notato che l'aria proveniente da una soffieria ad acqua e poi accuratamente essiccata, diselettrizzata e privata di pulviscolo, mostrava una conduttività maggiore di quella posseduta dall'aria atmosferica, che veniva immessa nella soffieria. Questa conduttività veniva tolta o per lo meno fortemente diminuita, se la corrente d'aria passava in un palloncino, nel cui fondo si trovava dell'acqua in leggera ebollizione, poi attraverso un lungo tubo di vetro ripieno di pezzetti di pomice imbevuta d'acqua e quindi per un serpentino di vetro.

L'interpretazione che allora avevamo dato del fenomeno, era che fossimo in presenza di aria ionizzata dal trattamento che aveva subito nella soffieria, confermandoci in questa veduta il fatto della perdita della conduttività, se in seno all'aria si produceva un processo di condensazione di vapore acqueo, essendo ben noto che gli ioni servono da nuclei di condensazione. La cosa pareva degna di uno studio più accurato, ed il risultato delle nostre ricerche esponiamo brevemente nelle linee che seguono.

2. Noi riprendemmo le esperienze col seguente concetto: fare passare in un apparecchio di misura di dispersione aria soffiata semplicemente con un mantice o con una pera di gomma elastica, ovvero aria proveniente da una soffieria ad acqua. Si regolavano le cose in modo da avere nei due casi una corrente della medesima intensità, e così si poteva misurare nelle stesse condizioni la dispersione dell'aria atmosferica della stanza o della medesima aria stata violentemente sbattuta e fatta gorgogliar nell'acqua.



L'aria, prima di entrare nell'apparecchio a dispersione, sia nell'un caso, sia nell'altro, passava per 2 bocce ad acido solforico, per 5 tubi ad U ripieni di cloruro di calcio, poi per due tubi pieni di ovatta leggermente compressa. Nella figura è anche segnato un condensatore cilindrico; l'aria passava nello spazio anulare fra due cilindri concentrici, isolati fra di loro, tra i quali si poteva mantenere, in alcune esperienze, una differenza di potenziale costante. L'apparecchio di misura era costituito da un piattello metallico del diametro di circa 14 cm. circondato da una scatola metallica al suolo. La scatola era costituita da una base inferiore, su cui si adagiava un cilindro rovesciato col l'orlo immerso in un anello di mercurio, in modo da aversi tenuta d'aria. Il piattello era sostenuto da un'asta metallica infissa in un tappo di dielettrina, che attraversava per andare poi a costituire l'asta di sostegno delle due foglioline d'alluminio di un solito elettrometro alla Exner. La corrente d'aria entrando nella scatola dal centro della parete superiore, investiva il piattello e poi usciva per due forellini nella base inferiore.



Le deviazioni delle foglioline venivano lette puntando, con un microscopio fornito di micrometro oculare mobile con vite e tamburo graduato, una punta di una delle foglioline; si misurava lo spostamento orizzontale di essa in un dato tempo.

Era da escludersi che l'aria proveniente dalla soffieria potesse per la sua maggiore umidità peggiorare l'isolamento della dielettrina. Prima di tutto questo isolante, quando è preparato con cura (si ottiene versando polvere di zolfo bene essiccato e caldo in paraffina pura, ad una temperatura di poco superiore al punto di fusione e mescolando sino ad ottenere una pasta che indurisce col raffreddamento e col tempo), può sopportare a lungo un'atmosfera anche molto umida, se la sua superficie è fresca; ma poi la lunga serie di tubi di essiccamento portava l'aria circa allo stesso stato igrometrico, sia che provenisse dalla pera, sia che provenisse dalla soffieria. Ce ne accertammo ponendo dopo l'apparecchio a dispersione un tubo a cloruro di calcio, che veniva pesato dopo che la corrente d'aria era passata per un tempo determinato.

### 3. Riferiamo ora i risultati delle esperienze.

In primo luogo si cominciò coll'esaminare se la dispersione ottenuta soffiando l'aria con la pera era la medesima come lasciando poi l'aria in quiete. Il fatto constatato con una concordanza molto soddisfacente semplificava d'ora in poi le ricerche, potendosi ammettere che soffiando con la pera per qualche tempo sino a rinnovazione dell'aria, e poi facendo una misura di dispersione, si avesse il medesimo risultato come seguitando sempre a soffiare con la pera durante la misura.

Ciò posto le esperienze hanno dimostrato che *la dispersione dell'aria proveniente dalla soffieria è enormemente cresciuta.*

Riportiamo dalle nostre numerose serie di misure due sole esperienze, scelte a caso. I numeri riportati esprimono il numero delle divisioni micrometriche che misurano lo spostamento della fogliolina durante 30'.

### Elettricità positiva.

Si soffia aria con pera per 15' e poi si misura con aria ferma. . . . . 10,4  
 Si misura con aria proveniente dalla soffieria in azione continua . . . 50  
 Si soffia con pera per 5' e poi si misura con aria ferma . . . . . 13

### Elettricità negativa.

Aria pera	come sopra . . . . .	15
Aria soffieria	" . . . . .	69
Aria pera	" . . . . .	20
Aria soffieria	" . . . . .	66

Il potenziale a cui si operava era di circa 180 volt; in quella posizione un millimetro di spostamento orizzontale della punta della foglia corrispon-

deva ad una variazione di 15 volt; e nelle condizioni delle misure un millimetro di spostamento corrispondeva a 150 divisioni del tamburo micrometrico. Così la dispersione è salita nella prima serie, passando da aria ordinaria ad aria dalla soffieria, da 1,2 a 5 volt per 30'; e nella seconda da 1,75 a 6,75; ossia si ebbe per l'aria proveniente dalla soffieria una dispersione *quattro volte maggiore*.

Il medesimo risultato ottenuto con le due specie di elettricità dimostrano che l'aria era ben diseletttrizzata nel passaggio per i tubi ripieni di ovatta. Questi erano necessari per eliminare l'eletttrizzazione dovuta al gorgoglio nell'acqua (Kelvin).

4. Restava ora a ricercare se la proprietà di conduttività acquistata dall'aria era dovuta a semplice ionizzazione prodottasi nel processo del gorgoglio nella soffieria. Veramente il fatto che l'aria manteneva questa sua proprietà dopo così lungo percorso di tubi e filtri, non era atta a confermarci in questa opinione, perchè l'aria ionizzata per cause, dirò così, esterne e temporanee, conserva per poco tempo le sue proprietà e di più gli ioni vengono facilmente arrestati da stoppaccetti di ovatta.

Il modo di decidere la questione era semplice; fatta una misura con aria proveniente dalla soffieria in azione, interrompere la corrente d'aria e ripetere la misura per la solita mezz'ora cimentando così aria proveniente dalla soffieria, ma non rinnovata durante la misura. Il risultato dell'esperienza fu che alla seconda misura, con aria ferma, la conduttività era la medesima come alla prima, o diminuiva in piccola misura; alcune volte fu notato anche un leggero aumento di conduttività (risultato non insolito in questo campo). La conduttività cresciuta è dunque persistente.

Però dobbiamo aggiungere che portando ora le armature del condensatore cilindrico ad una differenza di potenziale costante, durante il passaggio dell'aria proveniente dalla soffieria, l'aria perdeva qualche poco delle sue proprietà conduttici.

5. L'interpretazione più semplice dei risultati, a cui siamo giunti, sarebbe l'ammettere che l'aria si carichi, nel gorgoglio entro la soffieria, di un gas, o di una emanazione capace di passare attraverso filtri di ovatta compressa. E parrebbe così che nell'acqua da noi adoperata (Marcia, della condotta della città di Roma) sia contenuta qualche sostanza attiva, essendo conosciuto che l'aria gorgogliata in soluzioni di sali, p. e. di radio, acquista proprietà radioattive. Sarebbe allora molto interessante di provare se l'aria proveniente da una soffieria, in cui l'acqua agente fosse acqua distillata e pura, non cresce in conduttività. L'esperienza non è comoda; e non si può sostituire al trattamento subito dall'aria nella soffieria un semplice gorgoglio, quale si produce nelle ordinarie boccie di lavaggio dei gas: un semplice gorgoglio di questa natura non è abbastanza efficace.

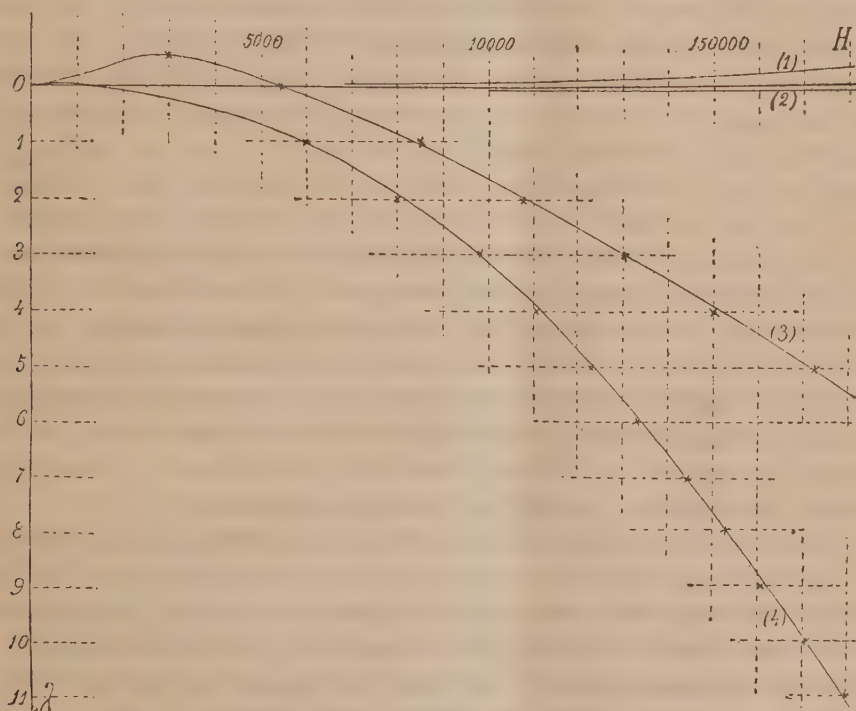
Il fatto della diminuzione della conduttività, quando si produca nell'aria una condensazione di vapore acqueo, come abbiamo descritto nella



ricerca citata, non è in disaccordo con questa ipotesi della emanazione; ed il fatto della diminuzione nel passaggio attraverso il condensatore carico, può spiegarsi ammettendo che queste particelle costituenti l'emanazione abbiano una leggera carica propria, proprietà, anche questa, comune ad emanazioni consimili.

**Fisica.** — *Sulla birifrangenza magnetica e su altri fenomeni che l'accompagnano.* Nota di QUIRINO MAJORANA, presentata dal Socio BLASERNA.

Espongo in questa Nota le principali misure eseguite, studiando la birifrangenza magnetica di campioni di ferro dializzato. Il metodo fu già da me descritto nella Nota precedente, e per maggior chiarezza ricordo che esso



consiste nel far sparire, mediante compressione di una lastra di vetro, interposta insieme con la vaschetta contenente il liquido, tra due nicol incrociati, la luce apparsa per l'azione del campo magnetico di senso arbitrario, quando i due nicol hanno le sezioni principali a  $45^\circ$  sulle linee di forza. Una graduazione precedente permette di conoscere immediatamente il valore, espresso in frazione di lunghezza d'onda (differenza di cammino dei raggi ordinario

e straordinario) della birifrangenza generata dal campo. Essendo il vetro adoperato *negativo per compressione*, una compensazione prodotta da compressione parallela alle linee di forza indica birifrangenza positiva, mentre quella normale indica la negativa. A meno che venga detto esplicitamente il contrario, si intende che le misure riportate si riferiscono alla lunghezza della vaschetta V (v. figura della Nota precedente), e cioè a 7 cm. Variando la intensità del campo sino ad un valore massimo di 18000 u., si sono costruite le curve della birifrangenza, di cui qualcuna è riportata nella annessa figura.

*Ferro dializzato poco attivo.* — Come ebbi già occasione di dire, campioni recenti di ferro dializzato, o non presentano la birifrangenza magnetica, o ne danno solo una traccia positiva. Per cui tutte le preparazioni da me eseguite (dens. 1,002) non hanno mai birifrangenza superiore a  $0,1 \lambda$  pel rosso, in un campo di 18000 u. Il fenomeno è poi quasi sempre inosservabile con 10000 u. Ferro dializzato appartenente al *primo tipo*, ma proveniente dal commercio, dà frequentemente fenomeni alquanto più accentuati. La curva (1) fornisce un esempio di ciò; a 18000 u. la birifrangenza ha un valore positivo di  $0,33 \lambda$  (colore rosso); essa decresce col campo, e a 5 o 6 mila u. è pressochè inosservabile. Tra i ferri del primo tipo da me studiati, questo è il più attivo. È per tal ragione, e perchè i casi di birifrangenza negativa sono senza confronto più accentuati, che le curve della figura si svolgono principalmente dalla parte negativa. Ciò non pertanto è difficile trovare ferro dializzato del secondo tipo (semplice birifrangenza negativa). Solo due campioni fornirono esempio di esso (ferro Bravais di 1 o 2 anni), e la birifrangenza massima negativa, per la densità 1,002, arriva appena a  $0,1 \lambda$ . Il fenomeno, rappresentato dalla curva (2) è dunque pochissimo accentuato, e per dippiù questi campioni dopo due giorni dalla diluizione (onde portarli alla densità 1,002) diventano positivi. Sicchè tralascio di occuparmi di fenomeni così deboli, giacchè, come si vede, alla difficoltà di misura, si aggiunge la instabilità del prodotto.

*Ferro dializzato molto attivo.* — È sempre, almeno per i casi da me studiati, quello del terzo tipo; per campi deboli si ha birifrangenza positiva, che si trasforma in fortemente negativa per campi più intensi. Un ferro Bravais vecchio, diluito a 1,001 perchè molto assorbente, mi ha dato la curva (3). Al crescere del campo cresce in principio la birifrangenza positiva; a 3000 u. essa arriva al massimo ( $0,6 \lambda$ ), e successivamente decresce; a 5450 u. si ha il punto di inversione. Per cui, sottoponendo questo ferro all'azione di 5450 u., nel breve tempo che il campo impiega per raggiungere un tal valore, si vede apparire la luce attraverso i nicol incrociati, e successivamente sparire.

Continuando a far crescere il campo, incomincia il periodo negativo. A tal punto il metodo di misura, fondato sull'uso del compensatore a vetro compresso, non è più buono. E infatti già ad 8500 u., la birifrangenza ha un valore di una lunghezza d'onda nel rosso. Sarebbe difficile operare com-

pressioni così forti, da compensare tale birifrangenza; e a queste difficoltà si aggiunge il fatto che, trattandosi di valori considerevoli, si fanno sentire notevoli differenze tra le birifrangenze dei diversi colori. Per cui, abbandonando il compensatore, ho adoperato uno spettroscopio, posto tra l'occhio dell'osservatore ed il nicol analizzatore. Con questo strumento si poteva constatare, per una data regione dello spettro, quando la birifrangenza valeva un numero intero di lunghezze d'onda, avendosi allora il campo oscuro. È così che a 8500 u., limitando una piccola regione intorno alla linea C, si vede comparire, eccitando il campo, due volte la luce, ottenendo infine oscurità. Il primo sprazzo luminoso corrisponde alla parte positiva della birifrangenza, il secondo al primo tratto della parte negativa; e, avendosi per quella intensità di campo una differenza di cammino di una lunghezza d'onda, si intende perchè si ottenga infine l'oscurità. Facendo crescere ancora il campo, ricompare la luce, e ogni volta che il valore della birifrangenza passa per un numero intero di lunghezze d'onda, si ha l'oscurità.

I valori del campo, ricavati dall'esperienza, che corrispondono alle successive sparizioni della luce, sono:

Campo	0	5450	8500	10725	13075	15000	17250
Birifr.	0	0	$\lambda$	$2\lambda$	$3\lambda$	$4\lambda$	$5\lambda$

La curvâ (3) è stata costruita servendosi di questi dati.

Tutti i ferri dializzati che ho studiato, all'infuori di quelli del quarto tipo (v. Nota prec.), e di cui non ci vogliamo occupare, offrono, sotto l'azione del campo magnetico, andamenti che si possono rappresentare con curve simili a qualcuna delle tre indicate. Volendo ricondurre tutti questi tipi al medesimo, e cioè con birifrangenza positiva per campi deboli, negativa per campi intensi, si potrebbero fare con ragione le seguenti asserzioni. Ferro dializzato recente dà debole birifrangenza positiva, e forse questa diventerebbe negativa, passando pel punto di inversione, se si disponesse di campi magnetici molto più intensi di quelli che nella pratica si possono raggiungere. Ferro dializzato non molto recente (2 anni) presenta birifrangenza negativa, e non è da escludersi che pei campi deboli possa presentare debolissimo fenomeno positivo, in misura da sfuggire alle più accurate osservazioni. Ferro dializzato molto vecchio (più di 10 anni) presenta punto di inversione, dando in principio notevole birifrangenza positiva e poi negativa. Un fatto interessante è l'invariabilità del punto di inversione; giacchè ho constatato che per lo stesso campione, comunque diluito, l'inversione corrisponde sempre ad una medesima intensità del campo, pur variando i valori della birifrangenza per una stessa intensità del campo.

Il fenomeno dell'inversione rende lo studio delle leggi della birifrangenza magnetica, abbastanza difficile. Non sarebbe così, se si potesse disporre d'un liquido tanto attivo come quello della curvâ (3), ma senza inver-



sione. Tale liquido non è stato da me rinvenuto, e forse esso non può esistere (almeno fra i ferri dializzati); ma trovai invece del ferro Bravais vecchissimo, il quale offre in principio solo una traccia di birifrangenza positiva, e relativamente, un punto basso di inversione. Diluito alla densità 1,001, esso fornisce la curva (4); e questa si riferisce ai valori della birifrangenza nel colore giallo (linea D). Si intende che il tratto positivo è stato studiato col compensatore a vetro compresso, e il resto collo spettroscopio, osservando le successive sparizioni della luce. La birifrangenza positiva massima si ha a 750 u. (0,02  $\lambda$ ), e il punto di inversione a 1550. Ecco i numeri relativi alle successive osservazioni:

{	Campo	0	1550	6000	8000	9800	11100	12250
				(5430)	(7670)	(9400)	(10860)	(12140)
{	Birifr.	0	0	$\lambda$	2 $\lambda$	3 $\lambda$	4 $\lambda$	5 $\lambda$

{	Campo	13300	14400	15300	16100	17100	18000
		(13290)	(14360)	(15390)	(16280)	(17160)	(18000)
{	Birifr.	6 $\lambda$	7 $\lambda$	8 $\lambda$	9 $\lambda$	10 $\lambda$	11 $\lambda$

Il fenomeno, indicato graficamente dalla curva (4), soddisfa con qualche approssimazione alla legge  $\beta = a H^2$ , essendo  $\beta$  la birifrangenza espressa in numero di lunghezze d'onda,  $a$  una costante, ed  $H$  l'intensità del campo. Calcolando il valore di  $a$  per  $H = 18000$  e  $\beta = 11$ , si trova il numero  $-34 \cdot 10^{-9}$ ; ed in base a questa grandezza si sono determinati i valori che il campo dovrebbe avere, se la relazione suddetta fosse veramente soddisfatta. La serie così calcolata (quella tra parentesi) è abbastanza prossima all'osservata, e gli scartamenti, piccoli per i valori grandi di  $H$ , sono alquanto più grandi pei campi deboli. Ciò è dovuto evidentemente al fatto dell'inversione della birifrangenza; per cui qui posso concludere che: *Se il ferro dializzato appartiene al terzo tipo, e se esso ha il punto di inversione molto basso, i valori della birifrangenza negativa, sono sensibilmente proporzionali al quadrato dell'intensità del campo.* Questa legge vale, ma con minor sicurezza, anche pel ferro dializzato del primo e del secondo tipo; e infatti si è visto che mentre a 18000 u. il fenomeno è osservabile, spesso con un campo metà non lo è più. Ciò è spiegabile ammettendo una proporzionalità con una potenza del campo superiore alla prima.

Il ferro Bravais che ha servito per la costruzione della curva (4), ha anche fornito la verifica di altre leggi semplici, di cui ora dirò. Era ovvio anzitutto che i valori di  $\beta$  dovessero essere *proporzionali allo spessore del liquido, normalmente alle linee di forza.* Ciò fu infatti verificato, costruendo vaschette di lunghezze inferiori ai 7 cm. A parte errori provenienti dalla non assoluta uniformità del campo, in tutta la sua lunghezza, le cifre ottenute, e che per brevità non riporto, confermarono quella veduta.

Procedendo a varie diluizioni dello stesso campione di ferro dializzato, è anche facile constatare che: *la birifrangenza magnetica è direttamente proporzionale alla concentrazione*; o più semplicemente a  $\delta - 1$ , essendo  $\delta$  la densità del liquido, riferita all'acqua.

Un'ultima legge era facile prevedere, pensando alle analogie col fenomeno Kerr elettrostatico. Ho già accennato al fatto che per forti valori della birifrangenza, si rendono palesi differenze notevoli del fenomeno per i vari colori. E anzitutto, senza far misure, il ferro Bravais della curva (4) e molti altri (fra cui anche campioni di ferro Erba) permettono immediatamente di verificare, che certamente la birifrangenza magnetica cresce col diminuire della lunghezza d'onda. Si osservi tutto lo spettro di assorbimento del liquido sottoposto all'azione del campo, invece di una semplice zona; la sua parte luminosa va dal rosso sino al verde. Orbene, quando si è ottenuto al crescere del campo l'oscurità in una data regione, non si può dire lo stesso delle altre. Chè anzi osservando il fenomeno dal suo inizio (dopo il punto di inversione), per intensità deboli del campo si comincia ad avere l'oscurità verso la regione più refrangibile, e successivamente si stacca una banda di assorbimento, che avanzandosi verso il rosso, vi si perde. Sicchè si intende come una stessa intensità del campo, mentre ha prodotto l'oscurità p. es. nel verde, non l'ha ancora prodotta nel rosso. Crescendo ancora il campo, una seconda banda si stacca dal verde e, come la prima, si va a perdere nel rosso; indi una terza ecc. Man mano che l'azione magnetica si fa più intensa, le bande di assorbimento si fanno ciascuna più stretta, e tutte più serrate l'una contro l'altra. In sostanza il fenomeno finale è analogo a quello che si osserverebbe, ponendo tra due nicol incrociati una lamina birifrangente, con l'asse convenientemente disposto; le bande di assorbimento corrispondono a quelle regioni dello spettro, per cui si hanno valori interi della birifrangenza.

Osservando ora lo spettro del ferro Bravais che ha fornito la curva (4), sotto l'azione del campo di 17300 u., in esso si notano quattro bande di assorbimento. Dalla scala dello spettroscopio si deducono i valori delle lunghezze d'onda, corrispondenti alle regioni medie di ciascuna banda andando dal rosso verso il verde:

$$\lambda = \text{micron } 0,670 \quad 0,630 \quad 0,595 \quad 0,565$$

La prima di queste bande, quella che si trova sull'estremo rosso, è l'ottava tra tutte quelle che, per l'azione crescente del campo, sono passate su quel colore. Ciò è facile constatare, facendo crescere gradualmente l'azione magnetica. Per cui è chiaro che, per le superiori lunghezze d'onda, nelle condizioni indicate si hanno come valori di  $\beta$ , rispettivamente i numeri:

$$\beta = \quad 8 \quad 9 \quad 10 \quad 11$$

Si facciano i prodotti di ciascuno di questi, per i corrispondenti quadrati di  $\lambda$ , si ha :

$$\beta\lambda^2 = \quad 3,59 \quad \quad 3,57 \quad \quad 3,54 \quad \quad 3,51$$

Questi prodotti sono tra loro abbastanza prossimi, perchè si possa ritenere come verosimile la legge che: *i valori della birifrangenza, per i diversi colori, a parità di altre condizioni, sono in ragione inversa dei quadrati delle lunghezze d'onda.* In complesso il fenomeno della birifrangenza, in un liquido magnetico, si può dunque rappresentare con la formula :

$$\beta = K \frac{l(\delta - 1)H^2\lambda_{Na}^2}{\lambda^2},$$

dove K è una costante,  $l$  la lunghezza della vaschetta,  $\delta$  la densità del liquido, H l'intensità del campo,  $\lambda$  la lunghezza d'onda del colore che si studia, e  $\lambda_{Na}$  quella della linea D. Con ciò le birifrangenze osservate, vengono sempre riferite a quelle che si osserverebbero pel colore giallo. La superiore relazione, per le ragioni viste, è soltanto approssimata, e lo è tanto più quanto più basso è il punto di inversione. In ogni modo essa non può applicarsi che ai tratti del fenomeno molto al di là di questo punto, qualora esso esista. Così, sostituendo i valori ottenuti dall'esperienza pel caso del ferro Bravais (4) nel campo di 18000 u., si ha  $K = 0,0000048$ . Tra tutti i campioni studiati, questo è il più attivo, sicchè è quello il valore massimo di K, almeno sinora. Per liquidi poco attivi (ferri dializzati recenti), K è in valore assoluto inferiore ad  $\frac{1}{100}$  della grandezza riportata; e le esperienze da me istituite mi hanno fatto classificare come inattivi, quei liquidi per cui K è in valore assoluto inferiore a  $2.10^{-8}$  circa.

*Modificazioni dell'assorbimento luminoso sotto l'azione magnetica.* —

Si osservi lo spettro della luce proveniente da un arco voltaico, che riesca a traversare la vaschetta, posta tra le espansioni polari dell'elettromagnete. Se il liquido è discretamente concentrato, la sua parte visibile abbraccia principalmente la regione rossa, la gialla e una porzione della verde, e ciò in maniera continua, senza che si scorga nella parte luminosa alcuna banda di assorbimento. I bordi dello spettro, specie quello nel verde, sono spesso abbastanza netti. Se si esperimenta con liquidi così attivi come quelli delle curve (3) e (4) si osservano, eccitando il campo, importanti cambiamenti, sia dell'intensità che dell'estensione di quello spettro, le quali facilmente si riattaccano ai fenomeni di birifrangenza descritti. Altri campioni non danno fatti osservabili. Le esperienze seguenti possono ripetersi disponendo di un liquido simile a quello della curva (3), che presenti cioè in principio notevole birifrangenza positiva, e successivamente negativa.

1. Se il raggio luminoso traversa come nelle esperienze di birifrangenza, il liquido normalmente alle linee di forza, osservando lo spettro, senza l'uso



di alcun nicol, la sua parte luminosa diventa, eccitando il campo, più brillante e più larga. Ciò accade sempre, fuorchè in vicinanza del punto di inversione. Il fenomeno è molto marcato pel campo di 18000 u.

2. Si osservi la luce emessa dalla vaschetta attraverso un nicol, la cui sezione principale sia *parallela* alle linee di forza. Eccitando il campo sino a 3000 u. (birifrangenza positiva massima), essa diminuisce alquanto, e adoperando lo spettroscopio si vede restringere la parte luminosa dello spettro. Questo fenomeno non è molto marcato, giacchè corrisponde al valore  $\beta = 0,6\lambda$ , ma con molta accuratezza si riesce a constatarlo. Per campi maggiori di quello corrispondente al punto di inversione (birifrangenza negativa), e meglio pel campo massimo (18000 u.), la parte luminosa dello spettro si schiarisce in misura marcatissima, e si allarga.

3. Si proceda come in 2, ma ponendo la sezione principale del nicol normalmente alle linee di forza. Per 3000 u. si osserva aumento di luce, ed allargamento della parte luminosa dello spettro. Pel campo di 18000 u. si constata il contrario: diminuzione di luce, e restringimento. Anche qui la prime parte del fenomeno è poco visibile, la seconda è nettissima.

4. Le esperienze 1, 2, 3 lasciano prevedere che anche parallelamente alle linee di forza, si debbano osservare cambiamenti dei valori dell'assorbimento. Si sostituiscano alle espansioni lineari dell'elettromagnete, delle altre coniche forate. La vaschetta è anch'essa cambiata in altra quadrata di 1 cm. di lato, le cui quattro facce verticali di vetro sieno egualmente buone. Con essa si possono dunque fare osservazioni sia normalmente, che parallelamente al campo. Essendo più corto lo spessore del liquido, questo (è sempre quello della curva 3) è adoperato con concentrazione 7 volte maggiore. Studiando con tal disposizione l'assorbimento parallelamente al campo, e senza uso di nicol, inutile per ragioni di simmetria, si osservano fenomeni più semplici di quelli in direzione normale. Per birifrangenza positiva (3000 u.) si ha aumento dell'intensità luminosa, ed allargamento dello spettro visibile; per birifrangenza negativa (18000 u.) accade il contrario. In entrambi questi casi la luce che esce dal liquido, sottoposto all'azione del campo, è *luce comune*.

Incidentalmente osservo che, con questa disposizione alla quale si aggiungono due nicol, e adoperando luce leggermente convergente, è facilissimo osservare, eccitando il campo, la croce caratteristica dei cristalli ad un asse ottico.

Dall'esperienza 3 si deduce che i bordi dello spettro luminoso, della luce traversante un liquido con birifrangenza positiva, sotto l'azione del campo, e normalmente a questo, *sono nettamente polarizzati nel piano delle linee di forza*; infatti quello spettro si allarga, e l'allargamento, se osservato con un nicol, persiste solo se la sezione principale di questo è normale al campo. Per birifrangenza negativa, l'esp. 2 ci dice che i bordi predetti



Molte delle esperienze e delle misure eseguite, che sono state riportate in questa Nota, furono già da me comunicate al prof. Voigt. Il quale, interessandosene, ha voluto iniziare lo svolgimento di una trattazione teorica, che è riportata in altra parte di questo Rendiconto.

**Fisica terrestre.** — *Misure pireliometriche fatte sul monte Cimone nell'estate del 1901.* Nota II di CIRO CHISTONI, presentata dal Socio BLASERNA.

II. *Risultati delle misure.* — Ai risultati delle misure pireliometriche fatte al Cimone nel 1901, credo conveniente fare precedere i risultati dei confronti fatti a Sestola fra l'attinometro Violle (che poi si usò al Cimone) ed il pireliometro di Ångström <sup>(1)</sup>. Come avvertii, per il termometro Ducretet 566 è  $c = 1,111$  e l'apertura del foro di entrata dei raggi avendo per diametro cent. 1,489, si ha  $\log s = 0,24088$ ;  $\log \frac{c}{s} = 1,80483$ .

Le misure si condussero così da avere sempre  $t' = t_3$  e  $t'' = t_1$ . I valori della colonna intestata Q sono i risultati ottenuti col pireliometro Ångström, e quelli della colonna q sono i risultati ottenuti contemporaneamente coll'attinometro Violle, usato nelle condizioni suindicate.

TAVOLA A.

Giorno	Ora	$t$	$t_1$	$t_3$	$\theta_1$	$\theta_3$	$\tau$	$q$	Q	$\frac{Q}{q}$
15 luglio	<sup>h</sup> 10,0 <sup>m</sup>	24,40	25,98	28,40	1,58	4,00	3,7	1,235	1,319	1,068
"	10,22	23,60	25,62	28,39	2,02	4,79	5,0	1,268	1,453	1,146
"	12,21	25,30	27,39	30,39	2,09	5,09	5,0	1,374	1,581	1,151
17 luglio	9,22	22,45	24,15	26,70	1,70	4,25	4,5	1,213	1,332	1,098
"	10,22	23,80	25,40	28,15	1,60	4,35	4,8	1,285	1,416	1,102
"	11,22	24,40	26,15	28,80	1,75	4,40	4,4	1,269	1,426	1,124
"	12,22	24,80	26,45	29,40	1,65	4,60	4,0	1,472	1,645	1,117
"	14,30	24,35	26,15	28,75	1,80	4,40	4,8	1,208	1,350	1,117
"	15,22	25,50	27,15	29,65	1,65	4,15	5,3	1,127	1,211	1,074
18 luglio	9,22	23,30	25,05	27,45	1,75	4,15	4,4	1,144	1,322	1,156
"	11,22	24,65	26,40	29,00	1,75	4,35	3,9	1,299	1,497	1,152
"	15,22	26,05	27,80	30,10	1,75	4,05	3,5	1,191	1,256	1,055

Media di  $\frac{Q}{q} = 1,1133$

<sup>(1)</sup> Veggasi: C. Chistoni, *Misure pireliometriche fatte a Sestola nell'estate del 1901.* (Rend. della R. Accad. dei Lincei, vol. XI della serie 5<sup>a</sup>, gennaio 1902, pag. 77 e segg.).



Nella seguente tavola stanno riuniti i risultati delle misure pireliometriche fatte al Cimone (lat. bor. 44°, 12'; long. E da Gr. 10°, 42'; 2165 metri sul mare). L'ora è espressa in tempo medio dell'Europa centrale;  $h$  indica (con due decimi di grado di approssimazione) l'altezza del Sole al momento dell'osservazione;  $B$  esprime la pressione atmosferica in millimetri di mercurio a 0°;  $t$  la temperatura dell'aria;  $f$  la forza elastica del vapore acqueo ed  $u$  l'umidità relativa nell'atmosfera.

La colonna intestata  $q$  contiene i risultati ottenuti direttamente coll'attino metro Violle, e quella intestata  $Q$  i risultati ridotti al pireliometro di Ångström.

Lo stato del cielo in prossimità del disco solare, si osservò mediante adatti vetri colorati.

*Cimone 1901.*

TAVOLA B.

Giorno	Ora	$h$	$q$	$Q$	$B$	$t$	$f$	$w$	Note
24 luglio	8,22	<sup>h m</sup> 35,1	1,303	1,451	584,9	6,2	5,2	70	Nebbia e Cu all'orizzonte
"	9,22	45,6	1,454	1,619	585,1	7,5	5,9	75	Nubi sempre più alte
25 luglio	9,22	45,5	1,427	1,589	587,5	10,0	5,9	62	Aureola intorno al ☉
7 agosto	9,22	43,2	1,318	1,467	586,3	10,1	7,9	84	Veli vaganti; aureola intorno ☉
9 agosto	8,22	32,5	1,280	1,425	592,5	7,6	5,8	72	Limpido
"	9,22	42,8	1,330	1,481	592,6	9,3	5,7	64	Id.
"	10,22	52,1	1,414	1,574	592,8	10,3	6,4	66	Veli vaganti
"	12,22	61,8	1,421	1,582	593,1	11,1	6,2	61	Qualche Cu
"	13,22	59,1	1,397	1,555	592,7	11,9	6,5	61	Cu
"	14,22	52,1	1,516	1,688	592,3	12,5	6,8	61	Cu e veli sparsi
"	15,22	42,8	1,509	1,680	591,8	13,1	7,1	61	Id.
10 agosto	8,21	32,3	1,261	1,404	592,1	10,7	6,2	63	Cu e nebbia all'orizzonte
"	9,21	42,6	1,271	1,415	592,0	11,2	6,4	62	Cu e veli
"	10,21	51,8	1,468	1,634	592,0	11,6	6,5	62	Id.
"	15,21	42,6	1,427	1,589	591,9	13,6	8,5	72	Cu sparsi
"	17, 0	25,4	1,323	1,479	591,8	11,5	7,7	74	Id.
11 agosto	9,21	42,4	1,426	1,583	591,8	10,9	6,5	66	Nebbia all'orizzonte veli vaganti
12 agosto	8,21	31,9	1,089	1,212	588,9	11,7	5,8	55	Cu vaganti
"	9,21	42,2	1,325	1,475	589,0	12,0	6,0	56	Cu e veli sparsi
"	12,21	60,9	1,360	1,514	589,3	13,6	7,0	58	Id.
13 agosto	8,21	31,7	1,534	1,708	588,0	12,3	5,6	51	Cu e veli all'orizzonte; ☉ chiaro
17 agosto	11,20	56,8	1,394	1,552	590,3	6,7	5,1	68	Cu all'orizzonte
"	12,20	59,4	1,479	1,647	590,0	7,0	6,1	70	Cu sparsi
"	15,20	41,0	1,494	1,663	590,8	7,1	5,7	74	Id.
18 agosto	9,20	40,8	1,434	1,597	591,7	7,7	7,3	90	Id.

Cimone 1901.

TAVOLA B.

Giorno	Ora	<i>h</i>	<i>q</i>	<i>Q</i>	<i>B</i>	<i>t</i>	<i>f</i>	<i>w</i>	Note
20 agosto	<sup>h m o</sup> 7,20	19,5	1,136	1,265	592,5	10,1	6,8	72	Limpido
"	8,20	30,1	1,429	1,591	592,7	10,9	4,2	43	☉ bianchiccio
"	9,20	40,3	1,631	1,816	592,9	11,0	3,8	38	☉ chiaro
"	10,20	49,3	1,509	1,680	593,1	12,7	5,5	48	Id.
"	11,20	55,8	1,401	1,560	593,0	11,3	8,4	83	Veli e Cu sparsi
21 agosto	8,19	29,9	1,318	1,467	593,0	11,3	6,9	68	☉ chiaro
"	9,19	40,1	1,403	1,562	593,0	11,5	6,4	62	Cu sparsi ☉ chiaro
"	10,19	49,0	1,372	1,527	593,0	11,7	7,4	71	Id.
"	11,19	55,6	1,322	1,472	593,0	12,0	8,5	80	Id.
23 agosto	8,19	29,4	1,345	1,497	593,5	9,2	8,9	77	Nebbia all'orizzonte
24 agosto	8,19	29,2	1,105	1,230	592,3	11,0	7,4	74	Nebbioso
"	9,19	39,3	1,130	1,258	592,8	10,5	7,9	82	Id. ☉ bianchiccio
"	10,19	48,2	1,165	1,297	593,1	11,0	7,4	74	Veli sparsi
25 agosto	8,18	28,9	1,320	1,470	591,0	11,9	7,8	74	Nebbia all'orizzonte; veli sparsi
"	9,18	39,0	1,109	1,235	591,0	12,0	8,0	74	Cu all'orizzonte; veli vicini al ☉
"	10,18	47,9	1,310	1,458	591,1	12,3	8,1	75	Id.
28 agosto	8,17	28,2	1,313	1,462	587,8	7,0	3,5	45	Veli sparsi; ☉ bianchiccio
"	9,17	38,2	1,165	1,297	588,0	7,1	4,5	57	Cu da nord-ovest a sud-est.
"	10,17	47,0	1,342	1,494	588,1	7,2	4,4	55	Veli sparsi
29 agosto	9,17	38,0	1,427	1,589	587,8	5,1	4,3	63	☉ chiaro; nebbia all'orizzonte
"	10,17	46,7	0,603	0,671	588,2	5,7	5,2	74	Veli sparsi e densi anche intorno ☉
30 agosto	8,17	27,7	1,313	1,462	591,2	7,1	4,3	41	☉ limpido
"	9,17	37,7	1,644	1,830	591,6	7,3	4,5	45	Id.
"	10,17	46,4	1,239	1,379	591,8	7,8	4,8	59	Cu e veli; ☉ bianchiccio
"	11,17	52,2	1,572	1,750	592,0	8,3	5,8	70	Cu; ☉ chiaro assai
31 agosto	8,17	27,5	1,105	1,230	591,0	9,7	7,2	79	Aureola intorno al ☉
"	9,17	37,5	1,193	1,328	592,1	9,7	5,7	62	Veli sparsi
"	10,17	46,3	1,376	1,532	592,6	10,1	5,5	58	Id.
"	11,17	52,3	1,503	1,673	592,6	10,0	7,8	71	Cu e veli sparsi
"	12,17	54,6	1,491	1,660	592,7	10,0	7,3	78	Id.

**Mineralogia.** — *La Prehnite ed altre zeoliti nelle granuliti di Cala Francese* <sup>(1)</sup> (Isola della Maddalena — Sardegna). Nota del dott. C. RIMATORI, presentata dal Socio STRUEVER.

In una mia Nota precedente sulle Cabasiti di Sardegna <sup>(2)</sup> feci notare la grande analogia che passa fra le granuliti dell'isola della Maddalena e quelle di Striegau nella Slesia, analogia che riguarda non solo l'aspetto della roccia, la disposizione e relativa quantità de' componenti principali, ma si estende anche ad alcuni minerali accessori. Allo scopo di confermare vieppiù la somiglianza fra queste due formazioni granitoidi, ho continuato ad esaminare i numerosi campioni, che in più escursioni il prof. Lovisato ha raccolto specialmente alle Cave di Cala Francese all'isola della Maddalena, nella speranza di trovare in essi la fluorina come si riscontra nella granulite di Striegau.

Tutte le ricerche che ho fatto a tale riguardo sono riuscite infruttuose, ma, sebbene non possa presentare alcun nuovo fatto che renda più evidente l'analogia suddetta, le ulteriori osservazioni non furono inutili, poichè mi permettono di ritornare ancora sulla granulite della Maddalena e portare nuovo contributo alla conoscenza de' minerali accessori che l'accompagnano. Ed invero, oltre a quelli citati nella mia Nota e nel lavoro pubblicato dal dott. Riva <sup>(3)</sup>, questa granulite presenta, sebbene raramente, due varietà di Prehnite, di cui l'una verdognola e l'altra, assai più scarsa, quasi bianca.

La Prehnite verdognola, a differenza di molti altri minerali accessori, non si presenta nelle fenditure o cavità, ma è in massa intercalata fra gli elementi feldspatici, il quarzo e l'epidoto. Dai primi nettamente si differenzia, non così avviene a contatto dell'epidoto, nel qual caso appare quasi come una graduale trasformazione di questo.

È una massa cristallina con individui indistinti, che presentano però evidenti le faccie di sfaldatura distinte parallelamente alla base ed altre meno nette secondo le faccie del prisma. La frattura è ineguale, subtrasparente, di durezza considerevole e polvere bianca. Dà acqua nel tubo chiuso, però in piccola quantità; dall'acido cloridrico, anche dopo prolungata ebollizione, appare intaccata soltanto parzialmente con separazione di silice gelatinosa. Non essendo perciò sicuro di poterla decomporre completamente per

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Museo di Mineralogia e Geologia della R. Università di Cagliari.

<sup>(2)</sup> Rend. Acc. Lincei, agosto 1900.

<sup>(3)</sup> *I Feldspati del granito di Cala Francese ed alcuni minerali che li accompagnano*. R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere. Milano 1901.



la sola azione di quell'acido anche molto prolungata, ho preferito effettuare la determinazione delle basi intaccando la sostanza con acido fluoridrico e solforico, e quella della silice mediante la fusione con i carbonati alcalini.

I risultati dell'analisi sono i seguenti:

Densità a 25°,8 = 2,908	Durezza = 6,5
SiO <sup>2</sup>	42,59
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	22,76
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	3,02
CaO	27,02
MgO	tracce
Na <sup>2</sup> O	1,06
H <sup>2</sup> O	<u>2,66</u>
	99,11

Confrontando fra loro i rapporti tra le percentuali trovate ed i pesi molecolari de' costituenti, e facendo astrazione delle piccole frazioni (circa 1 decimo), si deduce la formola che segue:



nella quale le quantità dell'ossigeno per RO, R<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, SiO<sup>2</sup>, H<sup>2</sup>O stanno fra loro come:

$$2 : 3 : 6 : \frac{2}{3}$$

rapporti, i quali, ad eccezione di quello per l'acqua, che è minore, sono eguali a quelli citati dal Dana <sup>(1)</sup> per la composizione della *Prehnite* tipica e corrispondono inoltre alla formola:



secondo il Bombicci <sup>(2)</sup>.

Non rimane perciò alcun dubbio sulla natura della specie mineralogica esaminata, poichè sia l'aspetto esterno, come la durezza, la densità, la natura e proporzione de' componenti concordemente conducono alla conclusione medesima..

L'altra varietà di *Prehnite* fu riscontrata finora in un solo nido; fatta astrazione del colore, che è quasi bianco, per il suo aspetto e le sue proprietà non devo che ripetere quanto ho detto per l'altra.

<sup>(1)</sup> *A System of Mineralogy* 1893, pag. 531.

<sup>(2)</sup> *Corso di mineralogia*, vol. II, parte 2<sup>a</sup>, pag. 814.

Densità a 26°,2 = 2,924      Durezza 6,5.

Composizione centesimale	
SiO <sup>2</sup>	43,01
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	28,77
CaO	25,26
MgO	0,88
Alcali	tracce
H <sup>2</sup> O	2,08
	<hr/> 100,00

Per insufficienza di sostanza la silice fu dedotta per differenza. Questi dati sono molto vicini a quelli risultanti dall'analisi precedente, epperò ancor essi corrispondono alla composizione tipica della *Prehnite*.

Questa specie mineralogica, che da alcuni viene considerata come una zeolite, mi richiama alla mente le altre zeoliti che compariscono nella granulite di Cala Francese. Esse, che, ad eccezione della Cabasite, furono da me solamente accennate, secondo lo studio posteriore del Riva <sup>(1)</sup> devonsi ritenere per *Stilbite* e *Laumontite*. Quest'autore fonda tali determinazioni sulle proprietà ottiche e, per l'ultima zeolite, anche su un semplice saggio qualitativo.

Ho creduto perciò opportuno sottoporre all'analisi quantitativa tutte le zeoliti che ho potuto riscontrare in quelle granuliti, per vedere se i risultati confermassero l'esistenza delle specie suddette, oppure ne dimostrassero ancora delle nuove.

Alcune fratture della roccia sono coperte da un'incrostazione talvolta spesso alcuni millimetri, costituite da un impasto di minuti cristalli tabulari poco distinti, che talvolta s'intarsiano, di color giallo-chiaro a splendore perlaceo tendente al resinoso. La sua separazione dagli altri elementi della roccia ha presentato difficoltà non lievi, ma, sebbene non possa asserire di avere operato su un materiale del grado di purezza richiesto per un'analisi esatta ed i valori trovati possano deviare da' veri più che ne' casi ordinari, pure credo di poterli presentare perchè le cause d'errore non sono state tali da mascherare la vera composizione e da condurre ad una formula incerta.

Densità a 23°,6 = 2,27 <sup>(2)</sup>.

Composizione centesimale	
SiO <sup>2</sup>	56,40
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> + Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	15,97
CaO	5,87
Na <sup>2</sup> O	2,28
H <sup>2</sup> O	17,76
	<hr/> 98,28

<sup>(1)</sup> Loc. cit.

<sup>(2)</sup> La durezza di questa zeolite come delle seguenti, non si è potuta determinare perchè la sostanza non si presta a tale determinazione.

Da questi valori risulta la seguente formola:



in cui i rapporti fra le quantità dell'ossigeno dell'acido, delle basi e dell'acqua sono:

$$\frac{11}{12} : 3 : 12 : 6,3$$

molto vicini a questi:

$$1 : 3 : 12 : 6$$

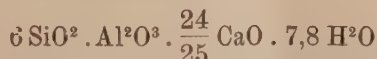
citati dal Dana <sup>(1)</sup> per la composizione tipica della *Stilbite*.

Nel lavoro del Riva viene citata la *Stilbite* come un aggregato fibroso-raggiato di color giallo pallido, cioè con un aspetto assai diverso da quello ora descritto. Probabilmente la *Stilbite* da lui esaminata è un'altra varietà più rara della precedente e che possiede i caratteri descritti dal Riva. Di questa ho potuto separare una quantità assai limitata, circa 9 centigrammi; ciò nondimeno, essendo pura, ne ho potuto determinare la composizione seguente:

Densità a 24°,2 = 2,27.

SiO <sup>2</sup>	54,16
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> + Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	15,17
CaO	8,04
Alcali	2,87
H <sup>2</sup> O e perdite	19,76
	<hr/> 100,00

Dati che conducono alla formola:



in cui i rapporti dell'ossigeno per RO, R<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, SiO<sup>2</sup>, H<sup>2</sup>O sono.

$$\frac{24}{25} : 3 : 12 : 7,8$$

rapporti molto vicini ai precedenti specialmente per l'acido e le basi e tanto gli uni come gli altri non deviano di molto da quelli tipici per la *Stilbite*. Se si tien conto poi che, operando su piccola quantità di sostanza, come in quest'ultimo caso, oppure su sostanza non perfettamente pura, come nell'altro, gli errori sperimentali possono avere un'influenza più o meno sensibile, possiamo benissimo giustificare le deviazioni dalla formola teorica, ed eliminare ogni dubbio intorno alla natura di queste due varietà di *Stilbite*.

(<sup>1</sup>) Loc. cit., pag. 587.



Nel campione contenente la Prehnite verdognola ho riscontrato un piccolo nido d'un'altra zeolite finamente fibrosa, facilmente friabile, bianca ed a splendore sericeo, la quale ricorda per questi caratteri la Laumontite citata dal Riva. Questa zeolite, a differenza dell'altra mescolata all'epidoto, trovasi a ridosso della Perthite ed appare come un prodotto di alterazione di questa. Ciò risulta ancora più evidente in un campione ove il feldspato roseo trovasi in uno stato di avanzata trasformazione e nel quale, in alcuni punti, si osserva la zeolite fibrosa aderente alla Perthite in modo però che fra le due sostanze non v'è netta distinzione, ma come un graduale passaggio, nel quale il feldspato accenna ad una struttura finamente fibrosa. Questa zeolite è ancor più rara delle altre, ma, sebbene anche in questo caso la sostanza sia stata in piccola quantità, per la sua purezza, non ho trovato difficoltà nell'esecuzione dell'analisi che ha dato questi valori:

SiO <sup>2</sup>	52,42
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	21,44
CaO	13,23
H <sup>2</sup> O	14,42
	<hr/> 101,51

Ai quali corrisponde la formola:



con i seguenti rapporti per l'ossigeno:

$$1,1 : 3 : 8,2 : 3,8$$

molto vicini a questi:

$$1 : 3 : 8 : 4$$

che spettano alla *Laumontite* tipica. Così per altra via, posso confermare le determinazioni del Riva, sicuro anche, per i caratteri citati, che le sostanze da lui esaminate siano identiche a quelle che sono passate per le mie mani.

A queste zeoliti posso aggiungere un'altra specie, nuova finora per la Sardegna. Essa è di color giallo-chiaro a cristalli aciculari raggiati, che somiglia a prima vista alla Stilbite; all'analisi però è risultata diversa. Trovasi in piccoli nidi intercalati fra il quarzo ed il feldspato; talvolta è impastata con l'epidoto dal quale con difficoltà si può nettamente separare. Scegliendo le parti di color giallo chiaro omogeneo, ho potuto ricavarne circa due decigrammi contenenti però sostanze estranee in quantità non trascurabile; perciò oltre le difficoltà inerenti all'esiguo peso di sostanza disponibile, ho dovuto tener conto ancora delle impurezze. Fondandomi sul fatto che queste non vengono intaccate dall'acido cloridrico e che rimangono indietro con la silice, ho sottoposto questa a triplice trattamento a caldo con soluzione sa-

tura di carbonato sodico in modo che tutta la silice passasse in soluzione; ho potuto allora determinare la quantità del residuo e riferire quindi il peso dell'acido, delle basi e dell'acqua a quello della sostanza impiegata, meno le impurità trovate.

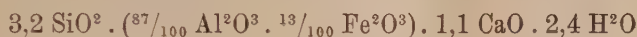
Dopo questi opportuni schiarimenti, espongo i risultati ottenuti:

Densità a 18°,5 = 2,52.

Composizione centesimale.

SiO <sup>2</sup>	47,83
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	22,16
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	5,22
CaO	15,92
Alcali	tracce
H <sup>2</sup> O	10,70
	<hr/>
	101,83

Da' quali si deduce la formola:



con questi rapporti per le quantità dell'ossigeno:

$$1,1 : 3 : 6,4 : 2,4$$

i quali si accostano a quelli della *Scolecite*

$$1 : 3 : 6 : 3$$

più che ai rapporti riferentisi alle altre zeoliti calciche.

Riassumendo, dirò che questo studio ulteriore delle granuliti di Cala Francese mi ha condotto a confermare la presenza della Stilbite e Laumontite, date dal Riva, a constatare una seconda varietà di Stilbite, due varietà di Prehnite ed infine a segnalare una specie mineralogica, nuova per l'isola, la Scolecite.

Quindi nella roccia suddetta sinora sono state riscontrate cinque specie minerali appartenenti al gruppo delle zeoliti, comprendendo fra queste anche la Prehnite.

Anche questa volta sento il dovere di esprimere la mia gratitudine verso il prof. Lovisato che mi fornì il materiale necessario e che mi fu prodigo di consigli durante queste ricerche.

**Mineralogia.** — *Appunti sopra alcuni minerali di Casal di Pari.* (Comune Campagnatico, provincia Grosseto). Nota di G. DE ANGELIS d'OSSAT, presentata dal Socio G. STRÜWER.

Nella provincia di Grosseto, nel comune di Campagnatico e presso la frazione di Casal di Pari e più precisamente fra questa e Pari, già da tempi remoti <sup>(1)</sup>, era conosciuto un giacimento minerario. In questo ora sono attivate tre ricerche di minerali, cioè: antimonio, piombo e mercurio. Le tre località non sono molto lontane fra di loro ed appartengono a tre concessioni limitrofe. Dirò partitamente di ciascuna ricerca dopo aver abbozzato rapidamente la geologia della regione circostante.

I terreni geologici che affiorano presso Casal di Pari sono poco svariati e pochissimo conosciuti. Tuttavia, tenendo conto dei tipici caratteri litologici comuni alle altre rocce coeve della Toscana, non è difficile orientarsi nella geologia della regione. La maggior parte delle rocce, per la scarshezza o mancanza assoluta di fossili, non hanno un riferimento accertato; quindi anche io riporterò i valori cronologici con molte riserve.

Le rocce più antiche sono le permo-carbonifere; esse risultano di quegli stessi scisti ed anageniti (*Verrucano*), che affiorano largamente per tutto l'altipiano bagnato dall'Ombrone e dalla Merse. È l'identico tipo litologico che s'incontra nella Montagnola senese ed in molte altre località della Toscana.

Sopra le rocce del permo-carbonifero, con discordanza, si adagiano generalmente i calcari cavernosi, più o meno dolomitici, che i geologi toscani riportano al retico. Presso però la ricerca di galena, a s. Antonio, trovasi un calcare oscuro, con molte vene spatiche, ricco di residui di crinoidi. I fossili raccolti dal Novarese <sup>(2)</sup> e determinati dal di Stefano sono:

*Encrinus liliiformis* Bronn.

“ cfr. *silesiacus* Beyr.,

*Cidaris transversa* Mayer.

Gasteropodi pochi, riconoscibile solo una specie di *Natica*,

Le due forme sicuramente determinate permettono di riferire al triasico medio (*Muschelkalk*) il calcare in parola: quindi esso si troverebbe sotto al calcare retico e fisserebbe la trasgressione sopra al verrucano al tempo del triasico medio.

<sup>(1)</sup> In un pozzo scavato anticamente fu rinvenuta una medaglia del 900.

<sup>(2)</sup> Novarese V., Boll. Soc. geol. ital., vol. XIII (1894), pagg. 15-17.



Anche io potei facilmente raccogliere parecchio materiale paleontologico, essendo i fossili isolati dalla erosione; ma ben poco avrei ora da aggiungere a ciò che è noto.

Sopra le rocce del retico, con chiara discordanza, poggiano quelle dell'eocene, anzi della parte più elevata di questo sistema. Sono calcari del più tipico alberese, intercalati con i soliti scisti.

Poco o punto importanti sono le rocce dei tempi più recenti.

La mineralizzazione è circoscritta specialmente nelle rocce del permocarbonifero e del triasico.

Il giacimento più anticamente conosciuto è quello denominato *Selva* (antimonio), posto a 2 Km. a nord dell'abitato di Casal di Pari.

Il secondo è quello di s. Antonio e Val d'Aspra (galena), che si trova a 3 Km. dal caseggiato di Casal di Pari, misurati in direzione di Poggio Ornate.

Il terzo poi, chiamato la Miniera di Casale (cinabro), è situato a 2 Km. dallo stesso paese, in direzione nord-ovest e proprio all'incontro dei fossi della Riluccia e del Canneto.

#### SELVA.

Le notizie storiche della miniera della Selva (*Rel. Camera Commercio Siena*) rimontano ad epoca antica. Le prime informazioni scientifiche le apprendiamo dalla *Relazione del servizio minerario del 1880* e dal Lattes <sup>(1)</sup>. Questi elogia la Ditta Scaniglia Carlo e C. di Siena per essere stata nel 1876 la promotrice della ripresa della lavorazione dell'antimonio.

Il minerale che si estrasse dopo il 1889 alla Selva non venne più spedito a Marsiglia ed a Newcastle, ma fu trattato in apposita fonderia impiantata dalla Ditta stessa presso Siena. Belli campioni del minerale figuravano all'esposizione industriale italiana 1881 in Milano. Molti dati tecnici si rilevano dalle relazioni del servizio minerario degli anni seguenti.

Ben presto però la lavorazione cessò a causa della scarshezza dei nuclei di minerale. Ora sono stati ripresi i lavori specialmente per riconoscere il giacimento verso il contatto fra gli scisti permocarboniferi ed il retico, ritenendosi questo contatto come più ricco di minerale. Similmente si praticarono altri lavori a discreta distanza dall'abbattimento a giorno per riconoscere la vastità del giacimento.

Il minerale di antimonio si trova entro una roccia profondamente alterata presso al contatto delle rocce triasiche ed eoceniche e non lontano dalle rocce del permocarbonifero.

La roccia alterata però pare che appartenga al triasico. Entro la terra giallastra o rossastra si rinvencono, insieme a frammenti di calcare retico

(1) Lattes O., *Le miniere*. Esposiz. ind. ital. 1881 Milano. Milano 1884.

e di scisti del paleozoico, noduli di minerale, impaniati od in una massa silicea od in un'argilla che proviene dall'alterazione degli scisti nominati. I noduli raggiungono talvolta notevoli dimensioni; il minerale è spesso alterato e trasformato in altri prodotti.

La stessa erosione meteorica mette a giorno parecchi blocchi di minerale, anzi in tempi passati gli indigeni si servirono di questi nella costruzione di un piccolo fabbricato, che poi naturalmente venne abbattuto.

Nella mia fugace escursione potei raccogliere alcuni minerali in questo e negli altri giacimenti. La cortesia poi del signor Ernesto Scaniglia mi rese possessore di altro materiale, di che vivamente ringrazio l'egregio direttore.

Ora riferisco intorno ai minerali della Selva.

1. *Stibina*. — È il minerale industrialmente importante. Si trova in nuclei, talvolta notevoli, impaniati o in una massa quarzosa o nell'argilla o fra un materiale terroso diversamente colorato. Il minerale è spesso profondamente alterato e si presenta in varî aspetti:

a) in aggruppamenti di cristalli disposti a struttura fibroso-raggiata. Le dimensioni degli elementi variano di molto, dai più piccoli si arriva a quelli che misurano una lunghezza, sull'asse della  $z$ , di cm. 12 ed una larghezza di mm. 8. Spesso i cristalli sono ricoperti di una patina giallastra o rossastra. La sfaldatura è evidentissima ed i piani che si ottengono mostrano una lucentezza metallica vivissima.

b) in cristalli aciculari disseminati nella massa terrosa ed argillosa. Essi sono ben formati, con facce nitide e talvolta riuniti. Si potrebbero ripetere sopra di essi le stesse osservazioni che già l'Artini <sup>(1)</sup> fece sopra i cristalli di Stibina della non lontana miniera delle Cetine di Cotorniano e che poi confermarono il Pelloux <sup>(2)</sup> ed il d'Achiardi G. <sup>(3)</sup>.

c) in cristalli prismatici trasformati superficialmente in *Cervantite*, trasformazione che talvolta si addentra sino a modificare tutto l'individuo.

d) in cristalli alterati e ricoperti di zolfo.

Debbo alla cortesia ed alla perizia del signor Romeo Mirolli le analisi chimiche quantitative di questo minerale, come tutte le altre che riporterò in seguito.

L'analisi (I) riguarda i cristalli più grandi e più inalterati di Stibina. Essi provengono dalla Galleria di s. Luisa.

(1) Artini E., *Appunti di mineralogia italiana. Antimonite di Cetine*. Rend. R. Accad. Lincei, vol. III, 2° sem., ser. 5<sup>a</sup>, Roma 1894.

(2) Pelloux A., *Appunti sopra alcuni minerali delle Cetine di Cotorniano presso Rosia*. Rend. R. Accad. Lincei, vol. X, sem. 2°, ser. 5<sup>a</sup>, Roma 1901.

(3) D'Achiardi G., *Cenni sui minerali delle miniere di antimonio delle Cetine di Cotorniano*. Atti Soc. tosc. sc. nat. Proc. verb., vol XII, pag. 232, 1901.

La (II) spetta ai cristalli più piccoli e superficialmente alterati, provenienti dalla stessa Galleria.

Finalmente fu sottoposta all'analisi (III) la Stibina profondamente alterata in un materiale terroso rosso-giallastro.

Dalle analisi che ora riporto si possono riconoscere alcuni fatti che indicano gli stadî diversi di alterazione della Stibina.

	I	II	III	
Sb.	68.000	52.0612	48.02	
S.	31.020	27.6360	43.05	
Fe.	0.002	0.0718	0.65	
Ca.	—	3.9270	1.42	
Al.	—	4.7360	—	
Res. ins.	1,030	9.4500	6.00	
	100.052	97.8820	99.14	C. 100°

(I) Anche la più pura Stibina presenta le alterazioni; invero essa contiene più zolfo del teorico (28.8 %); inoltre ferro e parte insolubile.

(II) La parte del materiale di alterazione aumenta con l'intervento dell'argilla ocracea e calcarea.

(III) Lo zolfo raggiunge quasi il doppio del teorico; il residuo si arricchisce di ferro; è presente il calcio.

Sono questi gli stadî che conducono la Stibina ai suoi naturali derivati. È da segnalarsi l'assenza dell'arsenico e del piombo, elementi che non furono rintracciati neppure con una analisi qualitativa; tale mancanza costituisce un pregio industriale della Stibina della Selva.

2. *Cervantite*. — È un prodotto di alterazione della Stibina, della quale spesso conserva la forma esterna. Frequentemente però si presenta come una massa più o meno compatta di color giallo-ruggine a giallo-chiaro. Corrisponde perfettamente a quella descritta dal Pelloux proveniente dalle Cetine di Cotorniano.

3. *Stibiconite* o *antimonocra*. — Anche questo minerale è molto abbondante e deriva dalla Stibina. Cristalli interi hanno subito questa alterazione. Spesso è una massa bianco-giallastra mista a calcite. Invero ottenni viva effervescenza con l'acido cloridrico diluito e dalla soluzione la reazione evidente del calcio. Al tubo poi ebbi notevole svolgimento di acqua.

4. *Zolfo*. — Questo minerale si mostra specialmente in piccoli cristallini di cui alcuno raggiunge i tre mm. Essi si trovano specialmente nelle cavità lasciate dai diversi gruppi di cristalli di Stibina o sulla superficie di questi. Lo zolfo è di color giallo citrino; i cristallini sono nitidi. L'abito cristallino somiglia molto a quello descritto dal Pelloux per lo zolfo delle Cetine, invero la zona delle protopiramidi è la più ricca.



5. *Pirite*. — Vi sono piccole lenti di questo minerale che va ossidandosi ed inalzando la temperatura dei tratti di galleria che la tagliano. Un campione mi mostra una massa bollosa, entro la quale spiccano piccoli ottaedri che raggiungono anche 4 mm. di diametro. L'analisi ha dato:

Fe	47.10	
S.	52.97	
	<hr/> 100.07	C. 100°.

7. *Ematite*. — Spesso i cristalli di Stibina sono ricoperti da macchie rosse di questo minerale. Non ci meraviglia la presenza dell'Ematite avendo l'analisi della Stibina constatata sempre la presenza del ferro.

7. *Gesso*.

8. *Quarzo*. — I due ultimi minerali quantunque abbastanza diffusi pure non presentano nulla d'interessante, come gli altri di rame che raramente si trovano alla Selva.

#### S. ANTONIO E VAL D'ASPIRA.

Anche la ricerca della galena nella località s. Antonio rimonta ad epoca antica. Ora è stata ripresa la lavorazione con qualche alacrità.

Sopra gli scisti permo-carboniferi giace un piccolo lembo di calcare magnesiaco, compatto, retico, con vene di galena senza alcuna direzione. Le vene sono sempre piccole. Nell'interno della massa calcarea si trovano non raramente cavità riempite di detriti e di argilla; fra questo materiale caoticamente ammassato si rinvencono grossi blocchi e noduli di galena, spesso rivestiti di cinabro. Altre piccole cavità sono tappezzate di belli cristalli di quarzo. Vicino a questa località giace il piccolo lembo di calcare del triasico medio. Interessanti sono le parole che scrive il d'Achiardi intorno a questo giacimento e che riferirò in seguito.

In due anni, con pochi operai, si estrassero circa 50 ton. di minerale che venne spedito a Pertusola.

1. *Galena*. — Si trova in blocchi più o meno vistosi, formati da cristalli cubici di discrete dimensioni. I noduli fra l'argilla mostrano anche esternamente i cubi ben formati e rivestiti di solfuro di mercurio e da ossidi di ferro.

Per escludere che la Galena potesse appartenere a quella varietà che il Bechi chiamò *Targionite*, e per riconoscere la presenza e la quantità dell'argento, ho fatto eseguire dal nominato analista lo studio chimico di un campione di minerale molto puro.

Pb.	85.76	
S.	12.95	
Fe.	0.50	
	<hr/> 99.21	C. 100°.

Da questo risultato appare che il minerale è una vera e propria Galena e che non contiene: argento, antimonio, zinco e rame.

La roccia incassante, presa a centim. 5 dal minerale, mostra i fossili presumibilmente identici a quelli menzionati. L'analisi di questa ha dato:

Fe.	4.155
CaO.	28.790
MgO.	16.421
CO <sup>2</sup> .	45.620
H <sup>2</sup> O.	0.145
Res. ins.	4.713
	<hr/>
	99.844     C. 100°.

L'analisi fa ascrivere la roccia ad una vera dolomite,

2. *Cinabro*. — Riveste frequentemente, con sottili veli, i blocchi di Galena: il minerale però non può finora dar luogo ad una utile escavazione.

3. *Pirite*. — Entro la dolomite si trovano bei cristalli di Pirite (Mineralizzazione a punteggiature). Ne raccolsi un esemplare che rappresenta un caratteristico pentagonododecaedro. L'analisi qualitativa non vi ha svelato la preza del rame.

4. *Calcopirite*. — In un campione di Quarzo, di Galena e di carbonati idrati di rame ho potuto riconoscere due piccole masserelle di Calcopirite.

5. *Fluorite*. — Misti al Quarzo si trovano cubi quasi incolori di Fluorite.

6. *Quarzo*. — Si hanno dentro la cavità del calcare bellissime cristallizzazioni di questo minerale. Si presenta con le forme caratteristiche e quasi sempre impiantato. Le dimensioni variano: vi sono cristalli che passano i centim. 10 di lunghezza. Raramente è trasparente, comunemente latteo. All'analisi si mostrò puro e con sole tracce di ferro.

7. *Limonite*. — Questo minerale riempie talvolta le fessure; non è mai puro.

8. *Azzurrite*. — In venuzze accompagna la Limonite ed il Quarzo, questo spesso ne è compenetrato.

9. *Malachite*. — Nella stessa giacitura del precedente. L'analisi della malachite tolta sopra una crosta di Limonite ha dato:

Cu.	40.00
Fe.	38.00
CO <sup>2</sup>	17.70
H <sup>2</sup> O.	1.90
Res. insol.	2.20
	<hr/>
	99.88     C. 100°.

Evidentemente non si riuscì a separare la Malachite dalla Limonite.

10. *Calcite*.

11. *Gesso*. — I due ultimi minerali e qualche altro ancora offrono poco o punto importanza al mineralista.

#### MINIERA DI CASALE.

In una diga di quarzo, fra gli scisti permo-carboniferi, si trova il Cinabro che tappezza i frammenti silicei. La roccia è tutta intimamente fraturata e localmente dà luogo a vene di argilla; in questa si rinviene il Cinabro, sotto forma di venuzze, con qualche frequenza. Le ricerche finora sono poco fruttuose. Nella Quarzite vi sono anche lenti di Pirite che si vanno ossidando.

1. *Quarzo*. — Costituisce la quarzite della diga.

2. *Pirite*. — Vene nella Quarzite.

3. *Zolfo*. Con la Pirite.

4. *Cinabro*. — In sottili veli di colore caratteristico. In un campione di argilla, infarcita da minuti frammenti di quarzo, fu trovato il 2,35 % di mercurio metallico. È questa una quantità più che sufficiente per il trattamento del materiale, posto che si rinvenisse in grande quantità e che si potesse estrarre con relativa tenue spesa. Il trattamento dovrebbe essere eseguito con i forni a caduta automatica Cermak-Spirek.

Poco ed incerto è ciò che possiamo dire intorno all'origine dei citati giacimenti.

Il d'Achiardi A. <sup>(1)</sup> scrisse intorno al giacimento di Val d'Aspra nei seguenti termini: « Singolarissima è questa giacitura della Galena in una calcaria cavernosa, che ha tutto l'aspetto di una massa eruttiva. I cristalli cubici di Galena insieme a quelli di Blenda <sup>(2)</sup> gialla come l'ambra, sono tenacissimamente impastati nella sostanza calcarea, quasi che questa erompendo, in quale stato ed in quale modo non so, abbia svelto e trasportato includendoli in se medesima i minerali cristallizzati di filoni metalliferi da esse attraversate. . . . ».

Il Toso <sup>(3)</sup> invece esprime un altro parere: sembra che egli ritenga lo stesso giacimento come di origine di contatto.

Il Lotti <sup>(4)</sup> infine, per non citare gli autori che investigarono la origine degli altri analoghi e vicini giacimenti, reputa che vi sia un strettissimo legame fra i nostri giacimenti e le rocce eruttive quaternarie.

(1) D'Achiardi A., *Mineralogia della Toscana*, vol. II, pag. 274, Pisa 1873.

(2) Non ho rinvenuto la *blenda* di cui qui si parla.

(3) Toso P., *Rivista del servizio minerario nel 1899*, pag. 145. Roma 1900.

(4) Lotti B., *Die Zinnober und Antimon führenden Lagerstätten Toscanas, und ihre Beziehungen zu den quartären Eruptivgesteinen*. Zeitsc. f. prakt Geologie. 2. 1901. — (Rassegna mineraria, vol. XIV, 1901).



Io mi limito a ricordare che i nostri giacimenti non sono molto lontani dal Monte Amiata e meno dalle rocce eruttive di Radicofani. Sono ancora da notarsi la vicinanza e l'analogia geologica e mineralogica di altri giacimenti minerari, come: Monte Orsaio, Cetine di Cotorniano ecc. ecc. Finalmente non si deve dimenticare che prossima ai nostri giacimenti è la storica sorgente termale di Petriolo, coronata di putizze, le quali emettono zolfo e silice geysariana.

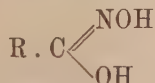
Dalle osservazioni esposte ci sembra che, con tutte le riserve del caso, si possa attribuire l'origine delle miniere di antimonio e di galena a *metasomatismo*. Il cinabro poi deve ritenersi come *d'impregnazione metallifera* del filone quarzoso, con analoga formazione, quantunque con ricchezza diversa, dei filoni quarzosi cinabriferi di Almaden.

**Chimica.** — *Ricerche sopra alcuni acidi idrossammici* (<sup>1</sup>). Nota di A. ANGELI, F. ANGELICO e F. SCURTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Col nome di acidi idrossammici si indicano comunemente i derivati dell'idrossilammina della forma.



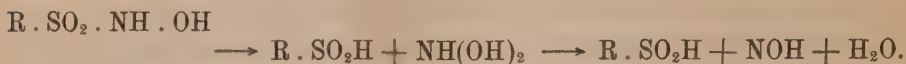
dove R indica un radicale qualunque; a queste sostanze sotto forma di sali, spetta con tutta probabilità la struttura:



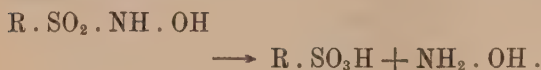
nella quale uno o tutti e due gli atomi di idrogeno possono venire rimpiazzati dai metalli. In soluzione alcalina sono molto stabili, mentre i mezzi acidi facilmente li idrolizzano con formazione di idrossilammina e del carboacido. Le ricerche ulteriori hanno dimostrato che anche gli acidi minerali possono fornire con l'idrossilammina composti di struttura analoga; così sono stati preparati l'acido idrossilamminsolfonico, l'acido nitroidrossilamminico e l'acido benzolsolfoidrossammico; anche a queste sostanze allo stato libero, oppure sotto forma di sali spettano strutture analoghe ai derivati dei carboacidi, però, nel loro comportamento differiscono da questi ultimi in modo notevole. L'acido benzolsolfoidrossammico e l'acido idrossilamminsolfonico per azione degli acidi, al pari degli acidi idrossammici del carbonio, si scindono facilmente in idrossi-

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

lammina e nel corrispondente acido, solforico o benzolsolfonico; l'acido nitro-idrossilamminico invece perde subito una molecola di acqua per dare biossido di azoto. Per azione degli alcali invece tutti e tre si scindono in modo identico: nel residuo NOH che uno di noi ha chiamato *nitrossile* e rispettivamente negli acidi solforoso, benzolsolfonico e nitroso. Queste differenti scissioni operate dai mezzi alcalini, oppure acidi, si possono attribuire alla diversa ripartizione degli elementi dell'acqua:



ovvero:

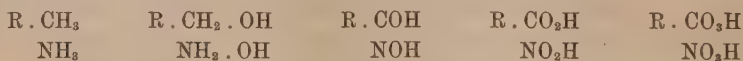


Nel primo caso al posto del residuo  $\text{RSO}_2$  — nell'idrossilammina si porta un ossidrile; nel secondo invece va un atomo di idrogeno; questo fatto importante, come vedremo in seguito, è di indole generale. Come è noto, nelle ordinarie scissioni (catalisi degli eteri, saponificazione delle ammidi, inversione dello zucchero ecc.) i mezzi acidi, oppure alcalini, conducono sempre agli stessi prodotti finali.

Il nitrossile, come uno di noi ha posto recentemente in rilievo, si può riguardare come una anidride della biossiammoniaca (1).

Allo scopo di meglio approfondire il meccanismo secondo cui si compiono queste interessanti trasformazioni, noi abbiamo esteso lo studio degli

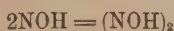
(1) Ricordando le analogie che esistono fra molti composti che al posto di un atomo di azoto N contengono il residuo  $\text{HC} \equiv$  oppure  $\text{RC} \equiv$ , dove R indica un radicale monovalente, si nota che i derivati che l'azoto fornisce con l'idrogeno e con l'ossigeno corrispondono ai prodotti che si ottengono dal carbonio. Ora che Adolfo Baeyer (Berichte XXXIII, 1569) ha completata la serie per i derivati del toluolo si vede subito che a ogni termine dei composti dell'azoto corrisponde un termine analogo per i derivati del carbonio. Prescindendo da ogni formola di struttura, i primi differiscono dai secondi per sostituzione dell'atomo di azoto con il residuo (R. C), dove per brevità R indica  $\text{C}_6\text{H}_5$ .



Al toluolo corrisponde l'ammoniaca, all'alcool benzilico l'idrossilammina, all'aldeide benzoica il nitrossile, all'acido benzoico l'acido nitroso all'acido perbenzoico di Baeyer l'acido nitrico; oltre alle molte analogie che si osservano fra i termini corrispondenti delle due serie è notevole il fatto che la benzaldeide facilmente si polimerizza per dare il benzoino



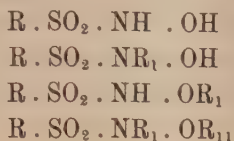
nello stesso modo che il nitrossile



si trasforma in acido iponitroso.

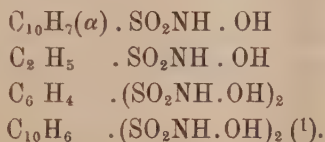
acidi idrossammici cercando anche di utilizzare i risultati cui erano pervenuti altri sperimentatori.

Noi abbiamo incominciate le nostre esperienze sopra gli acidi idrossammici dello zolfo, siccome quelli che più facilmente si prestano a queste reazioni. A tale scopo abbiamo preparati gli acidi



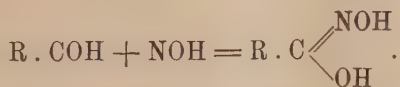
dove R rappresenta un residuo alifatico od aromatico, R<sub>1</sub> e R<sub>11</sub> residui aromatici, alifatici oppure radicali acidi.

Per gli acidi del primo gruppo, analoghi all'acido di Piloty (Berichte XXIX, 1559)

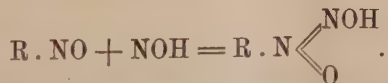


abbiamo potuto constatare che tutti e con eguale facilità subiscono le scissioni perfettamente identiche a quelle presentate dall'acido benzolsolfoidrossammico.

Nella scissione alcalina abbiamo operato in presenza di una aldeide che fissava il nitrossile per trasformarsi nell'acido idrossammico:



In modo analogo, operando in presenza di nitrosobenzolo, questo si trasforma nella nitrosopenilidrossilammina:



Mentre però l'acido benzolsolfoidrossammico viene scisso in acido ben-

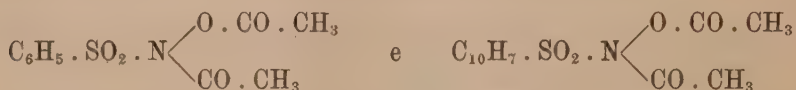
(<sup>1</sup>) Questi acidi si possono quasi tutti preparare secondo il metodo di Piloty; noi però abbiamo trovato più conveniente impiegare invece di una soluzione alcoolica di idrossilammina ed etilato sodico, una base che fosse capace di salificare un acido energico quale il cloridrico che si pone in libertà e d'altra parte forse così debole da non scindere gli acidi solfoidrossammici che si formano. La piridina corrisponde assai bene allo scopo; in tal modo queste preparazioni sono più rapide, meno costose ed i rendimenti molto maggiori.



zolsolfinico e nitrossile, nel caso dell'acido  $\alpha$ -naftalinsolfoidrossammico assieme al nitrossile si forma l'acido  $\beta$ -naftalinsolfinico:

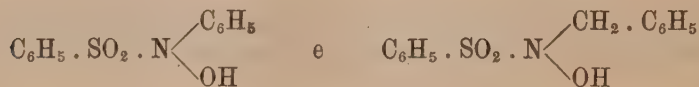


Questa trasposizione del residuo dell'acido solforico è tanto più rimarchevole inquantochè si compie in modo istantaneo, a temperatura ordinaria ed in soluzione acquosa diluitissima. In modo identico, rispetto agli alcali, si comportano gli acidi solfoidrossammici nei quali i due atomi di idrogeno del residuo dell'idrossilammina sono sostituiti con radicali acidi, quali p. e.:

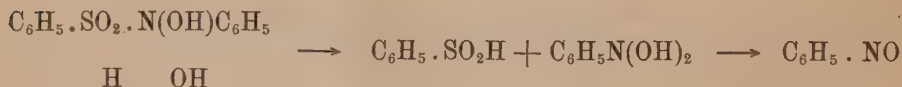


per azione degli alcali queste sostanze vengono dapprima saponificate, si rigenera l'acido solfoidrossammico primitivo, il quale viene tosto scisso nel modo prima accennato. Come è noto, anche l'acido dibenzidrossammico per azione degli alcali viene facilmente saponificato in acido benzoico ed acido benzidrossammico.

Scissioni analoghe presentano anche gli acidi preparati da Piloty:



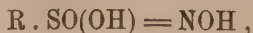
Il primo fornisce acido benzolsolfinico e nitrosobenzolo, che in questo caso corrisponde al nitrossile:



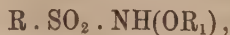
Il secondo fornisce un nitrosotoluolo, il quale naturalmente tosto si trasforma nell'ossima della belzaldeide:



Tali scissioni si possono anche interpretare ammettendo che tutti questi composti, in soluzione alcalina, reagiscano secondo la forma tautomera:



un comportamento molto differente si osserva invece per gli acidi idrossammici della forma:

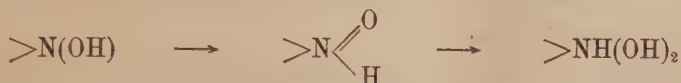


dove  $R_1$  indica un residuo alcoolico.

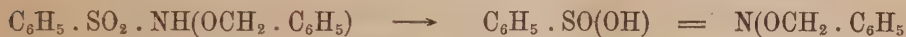
Noi abbiamo preso in esame l'acido



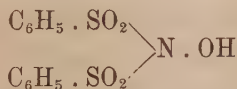
Esso si scioglie negli alcali e dalla soluzione si precipita inalterato anche dopo prolungato riscaldamento. Questo fatto dimostra che affinchè gli alcali determinino la scissione è necessario che sia libero l'atomo di idrogeno che nell'idrossilammina appartiene all'ossidrile. Ancora non ci è ben chiaro a qual ragione sia da attribuirsi tale comportamento; non ci sembra però improbabile che l'ossigeno ossimmico, in presenza di alcali, assuma la forma di un ossido:



L'idrossilammina stessa, come è noto, in soluzione alcalina si comporta in tutt'altro modo che in soluzione acida; a questo riguardo ci basti ricordare che il cloridrato di idrossilammina riduce a ferroso il cloruro ferrico, mentre invece, in soluzione alcalina ossida l'idrato ferroso a ferrico (Haber, Berichte, XXIX, 2444). Il prodotto si comporta quindi ad un dipresso come una ammido, e le proprietà acide sono senza dubbio dovute all'atomo di idrogeno unito all'azoto, che probabilmente passa al residuo  $\text{SO}_2$ .



Per azione ulteriore del cloruro benzolsolfonico sopra l'acido benzolsolfoidrossammico, ovvero per ossidazione moderata di quest'ultimo, Piloty ha preparato l'acido dibenzolsolfoidrossammico.



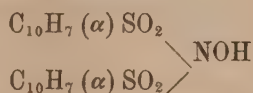
il quale è perfettamente identico ad un acido che Koenigs<sup>(1)</sup> ha ottenuto facendo reagire l'acido nitroso sopra l'acido benzolsolfonico. Evidentemente in questo caso l'acido nitroso reagisce come triossiammoniacca  $\text{N}(\text{OH})_3$  e la reazione è analoga a quella che si compie fra solfiti e nitriti.

Siccome le esperienze fatte da Koenigs sopra questo acido interessante sono incomplete, noi abbiamo giudicato opportuno di sottoporlo ad uno studio ulteriore allo scopo di determinare in modo sicuro il suo comportamento e di porre in rilievo le analogie che passano fra esso e l'acido benzolsolfoidrossammico. Koenigs e Piloty assegnano all'acido da loro ottenuto il punto di fusione  $109^\circ$ ; noi, invece, sopra un campione purissimo ed analizzato, preparato secondo le loro indicazioni, abbiamo trovato che fonde a  $126^\circ$ ; non sappiamo a qual fatto attribuire tale differenza.

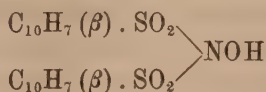
(<sup>1</sup>) Berl. Berichte XI, 615.

Secondo Koenigs, l'acido dibenzolsolfoidrossammico per azione degli alcali si scinde di nuovo in acido benzolsolfinico ed acido nitroso; egli non descrive l'esperienza ma noi abbiamo potuto convincerci in modo diretto trattando la soluzione alcalina dell'acido con cloruro di bario; precipita subito il sale baritico dell'acido benzolsolfinico ed il nitrito rimane in soluzione. Per trattamento con acido solforico Koenigs ottiene un liquido che ha proprietà riducenti; noi abbiamo trovato che tale proprietà è dovuta alla formazione di idrossilammina che noi riuscimmo ad identificare trasformandola nell'ossima del piperonalio. Anche l'acido benzolsolfoidrossammico di Piloty per trattamento con acido fornisce idrossilammina che identificammo del pari convertendola nell'ossima del piperonalio.

Sebbene il comportamento degli acidi benzolsolfoidrossammico e dibenzolsolfoidrossammico rispetto agli alcali sembri a tutta prima alquanto diverso, esaminando attentamente si osserva che esso presenta la più stretta analogia. E questa analogia si rende ancora più manifesta quando si prenda in esame il corrispondente derivato della naftalina

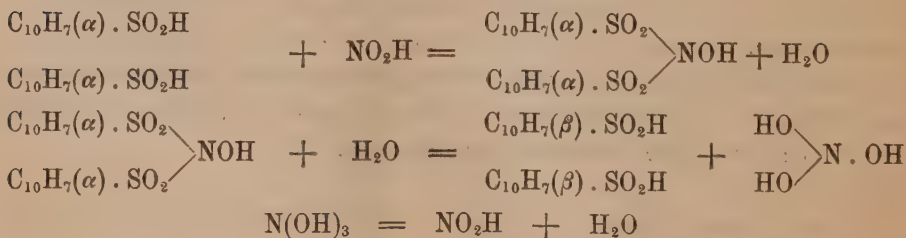


che preparammo per azione dell'acido nitroso sopra l'acido  $\alpha$ -naftalinsolfinico. Il prodotto fonde a 102°. Anche questo acido, al pari dell'acido dibenzolsolfoidrossammico, quando venga trattato con alcali si scinde in acido nitroso ed in un acido solfinico; però non si forma l'acido  $\alpha$ -naftalinsolfinico da cui si è partiti, ma bensì l'acido  $\beta$ -naftalinsolfinico in modo precisamente identico come dall'acido  $\alpha$ -naftalinsolfoidrossammico per azione degli alcali si ottiene acido  $\beta$ -naftalinsolfinico. Acidificando nuovamente il liquido, l'acido  $\beta$ -naftalinsolfinico formatosi reagisce a sua volta con l'acido nitroso per dare origine ad un acido isomero a quello da cui si è partiti, l'acido di- $\beta$ -naftalinsolfoidrossammico che fonde a 115°:



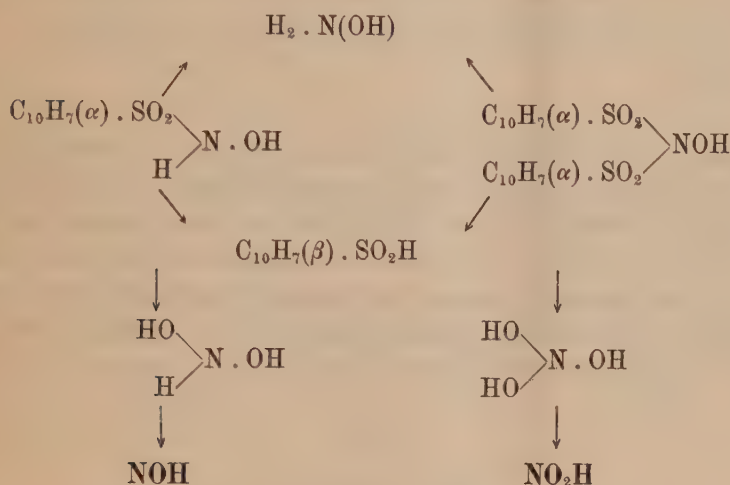
Anche in questo caso, nella scissione alcalina, *all'atomo di azoto per ogni residuo solfonico che si stacca si porta un residuo ossidrilico*:

Il seguente schema chiarisce meglio le reazioni:

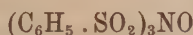




La stessa reazione e la stessa trasposizione molecolare del residuo solforico avviene come si è detto anche nella scissione dell'acido naftalin- $\alpha$ -solfidrossammico; il seguente specchietto illustra bene il completo parallelismo che esiste fra queste interessanti trasformazioni:



Il nitrossile (biossiammoniaca) e l'acido nitroso (triossiammoniaca) si formano quindi per mezzo di reazioni analoghe e che si compiono nell'identico modo. Diremo infine che anche la tribenzolsolfidrossilammina di Koenigs



può subire scissioni che con le precedenti presentano grande rassomiglianza.

Per azione degli acidi fornisce idrossilammina che, come nei casi precedenti, noi abbiamo caratterizzata trasformandola nell'ossima del piperonalio:



Per azione degli alcali invece fornisce acido nitrico. In questo caso non ci fu possibile isolare l'acido benzolsolfonico che contemporaneamente si forma, giacchè dovendo insistere nell'ebollizione con alcali non si ottengono che i prodotti di decomposizione. Anche in questa reazione, ad ogni residuo solfinico che si stacca, all'azoto si porta un ossidrile:

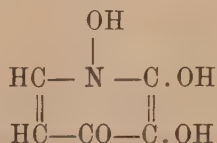


Reciprocamente la tribenzolsolfidrossilammina si può preparare per azione diretta dell'acido benzolsolfonico sopra l'acido nitrico.

Il nitrossile, l'acido nitroso e l'acido nitrico si formano quindi per mezzo di reazioni analoghe.

**Chimica.** — *Azione dell'idrossilamina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico.* Nota del dott. CARLO PALAZZO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Riprendendo lo studio dei derivati azotati dell'acido meconico, la costituzione di taluni dei quali rimaneva oscura, nonostante le diligenti ricerche di Ost <sup>(1)</sup>, il prof. Peratoner si è fermato nel suo ultimo lavoro principalmente all'acido ossi-piromecazonico <sup>(2)</sup>, o tetrossipiridina di Ost, ed, esaminandone il comportamento chimico, studiandone la genesi dall'acido nitroso-piromeconico, di cui con una precedente ricerca aveva chiarito la natura di isonitroso- composto <sup>(3)</sup>, ha attribuito a quell'acido la costituzione



secondo la quale è da riguardarsi come un « ossipiridone » con l'azoto ossimidico nel nucleo.

Questa nuova interpretazione farebbe intravedere la possibilità di passare facilmente, e con una reazione generale, cioè per mezzo dell'idrossilamina, dai composti pironici ad N- ossi- piridoni per sostituzione dell'ossigeno del nucleo mediante il gruppo ossimidico. Però risulta dalla letteratura relativa che l'idrossilamina lascia inalterati parecchi derivati del pirone [acido chelidonico <sup>(4)</sup>, acidi comenico e piromeconico <sup>(5)</sup>, dimetil-  $\gamma$ - pirone <sup>(6)</sup>] e fu questa appunto la ragione per cui, prima delle sintesi del pirone, si dubitasse della presenza del carbonile nel suo nucleo.

Ad ulteriore conferma della formula soprariferita, ho voluto tentare di preparare composti di costituzione analoga, e per ciò ho ripreso, dietro invito del prof. Peratoner, lo studio della reazione fra idrossilamina e composti

<sup>(1)</sup> Journal f. prakt. Chemie 19, 177.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, seduta del 20 aprile 1902.

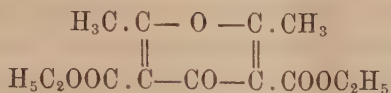
<sup>(3)</sup> Questi Rendiconti, seduta del 16 marzo 1902.

<sup>(4)</sup> Be 17, I, 1061.

<sup>(5)</sup> Be 17, II, 2087.

<sup>(6)</sup> A. 257, 273.

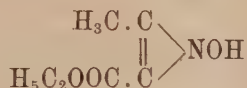
pironici, scegliendo come primo termine l'etere dimetil- piron- dicarbonico, o etere di Conrad e Gushzeit <sup>(1)</sup>:



I risultati di questa ricerca, che comunico brevemente, furono del tutto inattesi.

L'etere cennato reagisce bensì con l'idrossilamina, però deve contemporaneamente subire una scissione. Infatti, come si rileva dai risultati analitici sottriferiti, al prodotto della reazione si deve attribuire la formula  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ ; non è purtroppo altrettanto facile, almeno pel momento, assegnargli invece con tutta sicurezza una formula di struttura.

Dal suo comportamento, specialmente rispetto al permanganato, al bromo, al cloruro ferrico, al nitrato di argento, all'acido jodidrico nella determinazione di ossietile, si sarebbe indotti a preferire la formula seguente che meglio si accorda con i fatti osservati:



Tuttavia dò per ora questa costituzione con riserva e mi propongo di chiarirla con ulteriori ricerche, nelle quali spero di poter rintracciare anche gli altri prodotti che nella scissione dell'etere di Conrad e Gushzeit si devono formare contemporaneamente. Però, richiedendo la preparazione del materiale alquanto tempo, mi preme intanto di prendere data del lavoro.

Il seguente procedimento si mostrò in diverse esperienze il più soddisfacente.

L'etere di Conrad e Gushzeit in fini cristalli, o finamente polverato, si mescola con una soluzione di due molecole di idrossilamina ed una di carbonato sodico, fatta a caldo con una minima quantità di acqua, ed il miscuglio, portato in bagno-maria a  $100^\circ$ , si agita vivamente dall'esterno; in tal modo l'etere si fonde rapidamente e reagisce con l'idrossilamina. Infatti, alcuni minuti dopo, si separano dal liquido delle goccioline oleose, giallo-chiare, che, ben tosto, per il raffreddamento di esso sotto agitazione, si concretano in una massa mammillare gialla con una tinta rossa. Questa, separata dal liquido, oramai trascurabile, viene lavata su di un filtro con poca acqua, spremuta alla pompa e mantenuta quindi sopra acido solforico — possibilmente al riparo dalla luce — fino a completa secchezza. Si esaurisce allora con benzolo per spogiarla dell'etere eventualmente inalterato ed il residuo

(<sup>1</sup>) Be 19, I, 22 e Be 20, I, 151.



indisciolto, nuovamente seccato, si cristallizza dall'acetone secco bollente. Si ottiene così una sostanza perfettamente bianca, di splendore sericeo, che nemmeno per ripetute cristallizzazioni dall'acetone o per ripetuti trattamenti con alcool assoluto può aversi assolutamente scevra di residuo.

Delle esperienze poste al fine di averla in uno stato di assoluta purezza e soprattutto esente di residuo fisso, mostrarono che si raggiunge benissimo l'intento quando la si cristallizzi dall'acido cloridrico caldo, di discreta concentrazione; infatti la sostanza vi si scioglie completamente e ne cristallizza per il solo raffreddamento, mentre nelle acque madri rimane disciolta la totalità del sodio. Cosicché se la sostanza separata da queste si lava sopra un filtro con poca acqua, si ottiene perfettamente pura.

I) gr. 0,1928 di sostanza fornirono cmc. 16,3 di azoto, misurati a 22° ed a 763 mm.

Su 100 parti:

Trovato	Calcolato per le formule		
	$C_{13}H_{17}O_6N$	$C_{13}H_{18}O_6N_2$	$(C_6H_9O_3N)_n$
5,59	4,94	9,39	9,79

II) gr. 0,1925 di sostanza fornirono gr. 0,3523 di anidride carbonica e gr. 0,1224 di acqua.

III) gr. 0,1956 di sostanza fornirono gr. 0,3654 di anidride carbonica e gr. 0,1148 di acqua.

Su 100 parti:

	Trovato		Calcolato per le formule	
	I	II	$C_{13}H_{18}O_6N_2$	$(C_6H_9O_3N)_n$
Carbonio:	49,91	50,09	52,31	50,31
Idrogeno:	7,06	6,52	6,04	6,36

Delle diverse formule immaginabili è da preferirsi evidentemente quella semplice  $C_6H_9O_3N$ , infatti:

IV) gr. 0,1872 di sostanza abbassarono di 0°,49 il punto di congelamento di gr. 10,503 di acido acetico glaciale, donde, coefficiente di abbassamento = 0,279.

Grandezza molecolare . . . . .	{	Trovata . . . . .	139
		Calcolata per $C_6H_9O_3N$ . . . . .	142

Allo stato di perfetta purezza il prodotto della reazione fra l'idrossilamina e l'etere dimetil- pirondicarbonico è una sostanza bianca formata da aghetti lucenti che contengono acqua di cristallizzazione. Il soggiorno sopra acido solforico nel vuoto è però sufficiente perchè questa vada perduta; la sostanza si trasforma allora in una massa granulare bianchissima, porosa, friabile. Questa si fonde a 164° colorandosi un poco e, immediatamente dopo la fusione, si decompone tumultuariamente lasciando un abbondante deposito

di carbone, il quale brucia però abbastanza bene. È solubile nell'acqua, nell'acetone, nell'acido cloridrico e nell'acido acetico, soprattutto a caldo; altri solventi non si cercarono per economia di sostanza. La soluzione acquosa ha debole reazione acida, sapore nettamente amaro, di base piridica; si colora in rosso sangue con una traccia di cloruro ferrico. Col nitrato di argento dà un precipitato bianco, voluminoso, insolubile in benzolo, alcool, acetone, etere, acido acetico, anche a caldo, solubilissimo in ammoniac. Questo precipitato è abbastanza stabile alla luce diffusa e si fa maneggiare comodamente; alla luce diretta, invece, si colora rapidamente in violetto; riscaldato, si decompone tranquillamente senza prima fondere, e, calcinato in crogiuolo di porcellana, lascia una spugna di argento molto lucente.

Gr. 0,1965 di questo composto fornirono gr. 0,0746 di argento metallico.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_8AgO_3N + 2 aq$
Argento:	37,96	37,76

Se ne deduce che un solo atomo di idrogeno fu sostituito. La sostanza  $C_6H_9O_3N$  decolora il permanganato già a freddo, come l'originario etere, ed in soluzione acetica assorbe anche bromo.

Trattata a caldo con acido jodidrico, svolge, quasi sull'istante, joduro di etile.

Gr. 0,2500 di sostanza fornirono, alla determinazione dell'ossietile, col metodo di Zeisel, gr. 0,3902 di joduro di argento, corrispondente a gr. 0,0749 di ossietile.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_4H_4O_2N \cdot OC_2H_5$
Ossietile:	29,96	31,46

Trattata con acido cloridrico, diluito o concentrato, non elimina idrosilamina nemmeno in tubi chiusi.

**Chimica fisica.** — *Sulla formazione di cristalli misti per sublimazione.* Nota di G. BRUNI e M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN <sup>(1)</sup>.

Tutti i cristalli misti che furono fin qui studiati vennero ottenuti da miscele liquide, e cioè o da soluzioni delle due sostanze isomorfe in un terzo corpo che funzioni da solvente, oppure da miscele binarie contenenti soltanto i due componenti allo stato fuso. Sono soprattutto i fenomeni di equilibrio eterogeneo fra queste soluzioni liquide e le soluzioni solide che ne prendono origine, che furono l'oggetto principale delle ricerche fin qui eseguite.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale dell'Università di Bologna.

Che nei casi di isodimorfismo cristalli misti si possano formare da altri cristalli misti senza passare per altri stati d'aggregazione, è noto, ed i fatti relativi vennero studiati da molti autori e soprattutto nel modo più esauriente da Bakhuis Roozeboom. Che però i cristalli misti possano formarsi direttamente dai componenti allo stato solido, è, per quanto teoricamente possibile, reso assai difficile dall'estrema lentezza della diffusione fra corpi solidi.

Resta ancora un terzo modo possibile di produzione delle soluzioni solide, e cioè passando attraverso ad una fase gassosa. Come già ebbe ad osservare uno di noi <sup>(1)</sup>, la formazione di cristalli misti per sublimazione, per quanto debba apparire a priori verosimile e probabile, non venne finora constatata.

Ci è sembrato perciò non privo d'interesse l'eseguire talune ricerche a questo riguardo. È ovvio però come esse presentino varie e non lievi difficoltà. Il sottoporre alla sublimazione una miscela dei due corpi isomorfi e l'analizzare i cristalli sublimati, non può infatti esser ritenuto sufficiente; ma occorre insieme verificare che questi cristalli siano omogenei. Ora trattandosi di corpi aventi la stessa forma cristallina, anche un esame microscopico non può nella massima parte dei casi giovare. Come il mezzo più opportuno per risolvere questa difficoltà, abbiamo pensato di ricorrere all'artificio usato già da I. W. Retgers nello studio dell'isomorfismo, cioè alla formazione di cristalli misti colorati risultanti dall'unione di due sostanze isomorfe, di cui una sola colorata e l'altra incolore. In tal caso può assai bene essere osservato che i cristalli misti sono di un colore omogeneo sempre più pallido di quello del componente colorato puro.

Nelle varie esperienze da noi eseguite (e che ci hanno condotto alla constatazione della formazione di cristalli misti per sublimazione) procedemmo nel modo seguente.

La miscela delle sostanze da studiare veniva sottoposta a fusione; la massa fusa polverizzata era introdotta in un tubo di vetro del diametro di circa 1 1/2 cm. e terminato da un rigonfiamento sferico, avendo cura che la sostanza stesse tutta in quest'ultimo e non ne rimanesse aderente alle pareti del tubo. In questo recipiente (la cui estremità superiore veniva prima affilata) si provocava mediante una buona pompa ad acqua una forte rarefazione (da 12-14 mm. di mercurio), e quindi lo si chiudeva alla lampada. Il tutto veniva riscaldato in un bagno mantenuto costante ad una temperatura inferiore al punto di fusione più basso possibile per le miscele impiegate. Quando si era raccolta una quantità di cristalli sufficiente, ma non eccessiva, per non alterare troppo sensibilmente la composizione della miscela primitiva, si rompeva il tubo e si raccoglievano i cristalli sublimati che venivano esaminati con la lente ed al microscopio onde constatarne l'omogeneità,

(1) G. Bruni, *Ueber feste Lösungen*. Ahrens's Sammlung. Band VI, Heft 12, pag. 5.



e quindi sottoposti all'analisi. Come sostanze su cui sperimentare scegliemmo dapprima due corpi organici di cui uno di noi mostrò già il completo isomorfismo e la capacità a dare cristalli misti in tutti i rapporti, l'azobenzolo e lo stilbene. Introducemmo perciò in un tubo come quello sopra descritto una miscela di gr. 1,01 di azobenzolo e gr. 1,02 di stilbene, e riscaldammo in bagno d'acqua a 65° (p. fus. dell'azobenzolo 69°, dello stilbene 124°).

I cristalli sublimati avevano un aspetto del tutto omogeneo, ed un colore alquanto più pallido di quello rosso intenso dell'azobenzolo puro. Per la troppo lenta sublimazione dei due corpi, non avemmo cristalli misti in quantità sufficiente per una analisi; però il loro punto di fusione trovato a 75°-76° dimostra che essi contenevano stilbene, per quanto in proporzione notevolmente minore della miscela primitiva.

Volendo però sperimentare su sostanze che sublimassero più facilmente e si prestassero bene ad una analisi, ricorremmo allo studio delle miscele di bromuro e ioduro mercurico. Come è noto, il ioduro mercurico cristallizza in due forme: una rossa stabile a bassa temperatura, ed una gialla che si forma dalla prima a 126°. Il bromuro dà cristalli incolori isomorfi colla modificazione gialla del ioduro. Possono esistere cristalli misti delle due forme, ed i relativi fenomeni di formazione dalle miscele fuse e di trasformazione allotropica furono studiati in modo completo da W. Reinders (<sup>1</sup>) nel laboratorio di Roozeboom. Dopo esserci assicurati con talune esperienze preliminari qualitative della formazione di cristalli misti per sublimazione, eseguiammo una serie di quattro esperienze su miscele di composizione diversa (dal 20 all'80 % circa di  $\text{HgI}_2$ ). I tubi venivano scaldati in bagno di lega a 150°. La sublimazione avveniva assai rapidamente, e dopo una giornata si poteva raccogliere intorno ad un grammo e mezzo di cristalli misti sublimati. Questi venivano analizzati determinando il mercurio allo stato di solfuro; dalla percentuale di mercurio si calcolava la proporzione di  $\text{HgBr}_2$  e  $\text{HgI}_2$  in essi contenuta. I cristalli ottenuti erano sempre omogenei e colorati in giallo più o meno intenso secondo la quantità di ioduro presenti in essi. Essi restarono gialli anche dopo raffreddamento, e dopo essere stati conservati freddi per tre settimane: ciò che sta in buon accordo colle esperienze di Reinders. Questo fatto dimostra pure all'evidenza trattarsi di cristalli misti e non di miscele meccaniche, poichè i cristalli di ioduro sublimati nelle stesse condizioni, cominciarono a diventare rossi già pochi minuti dopo il raffreddamento. I cristalli misti così ottenuti contenevano sempre meno ioduro che non i primitivi, ciò che corrisponde ad una minore volatilità del ioduro in confronto del bromuro. Il rapporto fra le due concentrazioni ci dà anzi una misura del coefficiente di ripartizione delle sostanze impiegate fra la miscela solida riscaldata e il vapore misto che è con essa in equilibrio.

(<sup>1</sup>) Zeitschr. fur physik. Chemie XXXII, 494.

Eccone ora i risultati numerici:

- I. Si riscaldò una miscela di gr. 9,6040 di  $\text{HgBr}_2$  e gr. 2,3892 di  $\text{HgI}_2$ . Si sottoposero all'analisi gr. 0,9564 di cristalli sublimati, da cui si ebbero gr. 0,5932 di  $\text{HgS}$ .
- II. Miscela primitiva: gr. 6,2934 di  $\text{HgBr}_2$ , gr. 4,8084 di  $\text{HgI}_2$ . Cristalli analizzati gr. 0,9716:  $\text{HgS}$  ottenuto gr. 0,5796.
- III. Miscela primitiva: gr. 5,6452 di  $\text{HgBr}_2$ , gr. 8,4881 di  $\text{HgI}_2$ . Cristalli analizzati gr. 1,1068;  $\text{HgS}$  ottenuto gr. 0,6394.
- IV. Miscela primitiva: gr. 2,4076 di  $\text{HgBr}_2$ , gr. 9,6492 di  $\text{HgI}_2$ . Cristalli analizzati gr. 1,0042;  $\text{HgS}$  ottenuto gr. 0,5519.

Da questi risultati si calcolano le concentrazioni ed i coefficienti di ripartizione esposti nelle tabelle seguenti, che vengono dati riferendoli nella prima a rapporti ponderali, nella seconda a rapporti molecolari.

Ioduro mercurico in 100 parti in peso			Coefficiente di ripartizione $\alpha = \frac{C_1}{C_0}$
della miscela primitiva ( $C_0$ )	dei cristalli sublimati ( $C_1$ )		
I	19,92	18,31	0,92
II	43,31	36,52	0,84
III	60,06	50,44	0,84
IV	80,02	71,74	0,90

Molecole di ioduro mercurico in 100 molecole			Coefficiente di ripartizione $\alpha' = \frac{C'_1}{C'_0}$
della miscela primitiva ( $C'_0$ )	dei cristalli sublimati ( $C'_1$ )		
I	15,89	14,96	0,94
II	37,73	31,35	0,85
III	51,95	44,67	0,86
IV	76,07	69,76	0,92

Oltre a queste esperienze ne abbiamo pure eseguite altre due sottoponendo a sublimazione miscele di ioduro mercurico col corrispondente cloruro, che è pure isomorfo colla modificazione gialla del primo. Abbiamo infatti constatata la formazione di cristalli misti contenenti meno ioduro di primitivi. Siccome però uno studio completo sulla formazione e sui limiti d'esistenza di questi cristalli misti in base alle moderne teorie non fu ancora fatto, ci riserviamo di dare i risultati numerici quando, come ci proponiamo di fare, avremo completamente studiato questo argomento. Vogliamo però fin d'ora far notare che la formazione di cristalli misti di cloruro e ioduro mercurico dalle



loro soluzioni acquose comuni, fu già osservata da varî autori, taluni dei quali considerarono però questi cristalli misti come combinazioni molecolari delle formule  $\text{HgI}_2 \cdot \text{HgCl}_2$  e  $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgCl}_2$ . Invece F. Selmi fino dal 1844, espose le sue osservazioni in proposito <sup>(1)</sup> nel modo seguente: « Disciogliendo il biioduro di mercurio col bicloruro dello stesso metallo in acqua, si ha un liquido il quale concentrato fornisce cristalli colorati in giallo molto disparatamente, e facili in appresso a rosseggiare; le acque madri collo svaporamento danno nuovi cristalli, che sono scoloriti, ma tendenti a farsi rossigni, le ultime acque madri dei quali producono una terza qualità di cristalli, scoloriti ed inetti ad arrossare; negli ultimi cristalli si contiene meno di biioduro di mercurio che nei secondi, ed in questi meno che nei primi ». Riguardo all'interpretazione di questi fenomeni egli osserva più innanzi (pag. 132-133) che non si possono spiegare coll'ammissione di una combinazione chimica fra i due sali, ma che si deve invece ammettere trattarsi di una formazione di cristalli misti fra sostanze isomorfe. E anzi veramente da meravigliarsi come, dopo osservazioni di una precisione e acutezza mirabili per lo stato delle cognizioni di quell'epoca, si trovino in trattati di chimica più moderni <sup>(2)</sup>, ed anche recentissimi <sup>(3)</sup>, riportati i pretesi clorioduri di mercurio come veri composti chimici.

Questo metodo potrà essere vantaggiosamente impiegato a constatare la formazione di cristalli misti in varî casi in cui altri metodi non possono essere impiegati: così ad esempio, evidentemente per le sostanze che sublimino senza fondere, o che non si sciolgano nei solventi comuni, o lo facciano soltanto alterandosi, e presenta inoltre il vantaggio di poter lavorare con quantità assai piccole di sostanza.

## PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Vicepresidente BLASERNA presenta il 1° volume delle *Opere matematiche* di EUGENIO BELTRAMI, e dà comunicazione di una lettera del prof. Alberto Tonelli, Preside della Facoltà di scienze dell'Università di Roma, che a nome della Facoltà fa omaggio all'Accademia del volume anzidetto.

Il Vicepresidente Blaserna aggiunge che questo dono riuscirà molto gradito all'Accademia, la quale ricorda sempre i grandi meriti scientifici e personali del suo compianto ed illustre Presidente; e fa inoltre notare la grande delicatezza del prof. Tonelli, il quale ha voluto che l'Accademia ricevesse la prima copia edita delle *Opere* del Beltrami.

<sup>(1)</sup> *Studi sperimentali e teorici di chimica molecolare*. Fascicoli 3° e 4°, pag. 117.

<sup>(2)</sup> Gmelin Kraut, *Anorganische Chemie*, 6<sup>te</sup> Aufl. 1875. Band III, pag. 890.

<sup>(3)</sup> Dammer, *Anorganische Chemie*. 2 Band. 2 Theil, pag. 872.



